Zur Kristallchemie des Radiums

Anton Trinkl

1967

ZUR KRISTALLCHEMIE DES RADIUMS

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Anton Trinkl

aus Karpfhofen

München 1967

UNIV.
LEIDEN
MBL.

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. F. Weigel

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Drs. h.c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 12. 1967

Meiner lieben Frau gewidmet

Die vorliegende Arbeit, deren experimentelle Untersuchungen in der Zeit von Juni 1965 bis September 1967 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München in der Radiochemischen Abteilung und am Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München in Garching bei München durchgeführt wurden, ermöglichte mir in großzügiger Weise mein hochverehrter Lehrer

Herr Prof. Dr. Drs. h.c. E. Wiberg.

Ihm möchte ich für vorzügliche Arbeitsbedingungen und die Möglichkeit zur Teilnahme an einem radiochemischen Kurs zur Vertiefung der Kenntnisse auf diesem Gebiet meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. H.J. Born

danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse und für die an seinem Institut gewährte Gastfreundschaft.

Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Weigel

danke ich sehr herzlich für wertvolle Anregungen, besonders aber für die zahlreichen praktischen Hinweise beim Arbeiten mit wägbaren Mengen radioaktiver Substanzen und die stets freundschaftliche Unterstützung bei kristallographischen Fragen.

Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung Bad Godesberg,

danke ich für die Gewährung einer finanziellen Unterstützung während dieser Zeit und die gemeinsam mit der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften,
Kommission für Transuranforschung,

eingeräumte finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung von Material und Instrumenten.

Herrn D. Dreier möchte ich hiermit ebenfalls danken für inaktive Vorversuche und Hilfestellung bei Gloveboxarbeiten.

INHALTSÜBERSICHT

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Entdeckung des Radiums	1
1.2.	Bis 1966 bekannte Radiumverbindungen	1
1.3.	Strukturchemische Untersuchungen bis 1966	2
1.4.	Kristallchemische Untersuchungen als Beitrag zur systematischen Verwandtschaftslehre	3
2.	Experimentiertechnik beim Arbeiten mit Radium und seinen Salzen	3
2.1.	Sicherheitsmaßnahmen	3
2.1.1.	Abluftbehandlung	5
2.1.2.	Emanationsdichte Spezialglovebox	6
2.1.3.	Allgemeine Strahlenschutzmaßnahmen	6
2.2.	Experimentelle Kunstgriffe	7
2.2.1.	Röntgentechnik	7
2.2.2.	Spezialgerätschaften	8
3.	Präparative Chemie des Radiums und seiner Salze	10
3.1.	Herstellung des Stammpräparates	10
3.2.	Vorbereitung des Radium-Ausgangsmaterials für individuelle Synthesen	12
3.3.	Darstellung und Eigenschaften des metallischen Radiums	13
3.3.1.	Apparatives	13
3.3.2.	Arbeitsweise	16
3.3.3.	Röntgenuntersuchung	17
3.4.	Darstellung und Eigenschaften spezieller Radiumsalze	19
3.4.1.	Halogenide und ihre Derivate	19
3.4.1.1.	Radiumfluorid	19
3.4.1.2.	Wasserfreie und hydratisierte Radiumchloride	21
3.4.1.2.1.	Wasserfreies Radiumchlorid	21
3.4.1.2.2.	Hydratisiertes Radiumchlorid	27
3.4.1.3.	Radiumbromid und Radiumbromid-0,5-Hydrat	28
3.4.1.4.	Radiumjodid und Radiumjodid-0,5-Hydrat	32
3.4.1.5.	Radiumfluoberyllat	36

Seite

3.4.2. Chalkogenide 38

3.4.2.1. Das Problem des Radiumoxids und seiner Hydrate 38

3.4.2.2. Radiumsulfid 46

3.4.2.3. Radiumselenid 48

3.4.3. Verbindungen vom Typ $RaXO_4$ 50

3.4.3.1. Radiumsulfat 50

3.4.3.2. Radiumselenat 52

3.4.3.3. Radiumchromat 54

3.4.3.4. Radiummolybdat 56

3.4.3.5. Radiumwolframat 58

3.4.4. Verschiedene andere Radiumsalze 59

3.4.4.1. Radiumcarbonat 60

3.4.4.2. Radiumnitrat 62

3.4.4.3. Radiumsilikat 64

3.4.4.4. Radiumcerat 65

3.5. Die Radien des Ra-Metalls und des Ra^{2+}-Ions aus experimentellen Daten 67

3.5.1. Der Atomradius des Radiums 67

3.5.2. Der Ionenradius des Ra^{2+}-Ions 72

4. Diskussion der Ergebnisse 80

5. Anhang 82

6. Literatur 83

Wir werden in Zukunft einen großen Bedarf an jungen Kernchemikern haben. Für diese wird eine gewisse Kenntnis der alten, ehrlichen, einfacheren natürlichen Radioaktivität sicher von erzieherischem Wert sein für die Erforschung der künstlichen Kernprozesse mit ihren viel komplizierteren Apparaturen und ihren viel größeren Möglichkeiten.

Otto Hahn,
Bayreuth, 27. 5. 1954

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Entdeckung

Marie und Pierre Curie [1-3] entdeckten im Jahr 1898 bei der chemischen und radiochemischen Untersuchung von Uranerzen das Auftreten einer starken Aktivität in der Bariumfraktion. Bei weiterer Anreicherung der aktiven Substanz konnte E. Demarçay [4] im Emissionsspektrum neue Linien beobachten, die einem neuen radioaktiven Element zugeordnet wurden. Dieses Element wurde von den Entdeckern, M. und P. Curie [1-3] Radium, Symbol Ra, genannt und auf Grund späterer emissionsspektroskopischer Untersuchungen E. Demarçay's [5] und von Atomgewichtsbestimmungen [6] als das höhere Homologe des Bariums [7] erkannt. F. Giesel [8] fand das Radium unabhängig davon in Sulfatfällungen aus der Joachimsthaler Pechblende. In einem sehr mühevollen Prozeß konnten M. und P. Curie [6] aus großen Mengen von Rückständen der Joachimsthaler Pechblende eine Ra-haltige Bariumfraktion abtrennen und aus dieser durch fraktionierte Kristallisation der Chloride schließlich reines Radiumchlorid isolieren. (Das Verhältnis Ra : U im Säkulargleichgewicht beträgt ca. $3.4 \cdot 10^{-7}$: 1.) Aus den Untersuchungen an Radium als radioaktivem Element gewann man wichtige Einblicke in das Wesen der Radioaktivität und deren Zusammenhänge [9].

1.2. Bis 1966 bekannte Verbindungen

Bereits in den Jahren 1902 - 1903 begann die technische Abtrennung des Radiums aus Uranerzen in größerem Umfange. Es erschienen in den folgenden Jahren Untersuchungen an leicht zugänglichen Radiumsalzen. Darstellung und einige äußere Eigenschaften wurden beschrieben. Diese Arbeiten stammten hauptsächlich aus der Pariser und Wiener Schule. Der Wiener Schule unter Stephan Meyer entstammte auch O. Hönigschmid, der 1933 zusammen mit R. Sachtleben an einem Leihpräparat von 3 g Radiumelement das heute noch gültige Atomgewicht von 226.05 bestimmte [10].

Die meisten der seither erschienenen Veröffentlichungen betreffen das Vorkommen von Radium, die technische Separation aus Uranerzen, die nachfolgenden Reinigungsprozesse und die Anwendung von Radiumpräparaten in der Medizin und Technik.

In der nachfolgenden Tabelle wird ein Überblick über die bislang bekannten Radiumverbindungen gegeben. Diejenigen dieser Verbindungen, die erneut im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht und charakterisiert wurden, sind durch einen Stern (*) gekennzeichnet.

Tabelle 1

* Ra_{met}	* RaJ_2	$RaSeO_3$
* RaF_2	$Ra(JO_3)_2$	$RaTeO_4$
* $RaBeF_4$	* $Ra(NO_3)_2$	$RaTeO_3$
* $RaCl_2$	$Ra(N_3)_2$	* $RaCrO_4$
$RaCl_2 \cdot 2H_2O$	$Ra(OH)_2$	* $RaCO_3$
* $RaBr_2$	* $RaSO_4$	$RaPt(CN)_4$
$RaBr_2 \cdot 2H_2O$	* RaS	versch. Ra-Komplexverb.
$RaBr_2 \cdot 6H_2O$	* $RaSeO_4$	

1.3. Strukturchemische Untersuchungen bis 1966

Obwohl das Radium bereits seit 70 Jahren bekannt ist, lag eine systematische Untersuchung von Radiumsalzen mit modernen Hilfsmitteln der Chemie bisher nicht vor. Die Abstufung von chemischen und vor allem physikalischen Eigenschaften von festen Verbindungen des Radiums, insbesondere im Vergleich zu Barium ist bisher kaum erforscht worden. Als einzige Röntgenstrukturuntersuchung einer Radiumverbindung findet sich in der Literatur eine Arbeit von G. E. R. Schulze [11] über das Radiumfluorid. Das Vorliegen einer Isotypie zwischen stöchiometrisch analog zusammengesetzten Radium- und Bariumverbindungen wird in der Literatur gelegentlich angedeutet.

1.4. Kristallchemische Untersuchungen als Beitrag zur systematischen Verwandtschaftslehre

Radium ist nun aber das einzige in wägbaren Mengen zugängliche Element, bei dem ausschließlich 7s-Elektronen als Valenzelektronen auftreten. Mit Strukturanomalien gegenüber dem Barium ist jedoch nach K.W. Bagnall [12] im allgemeinen nicht zu rechnen. Da außer beim Radiumfluorid keinerlei Struktureigenschaften von Radiumsalzen bekannt waren, schien es eine lohnende Aufgabe zu sein, die Kristallchemie des Radiums an ausgewählten Verbindungsgruppen zu untersuchen. Außer der Bestimmung der Gitterdaten und Dichte läßt sich damit gleichzeitig der Ionenradius des Radium(II) -Ions mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Die Röntgenstrukturanalyse des metallischen Radiums erlaubt die Berechnung des Atomradius. Derartige physikalische Daten sind im Rahmen der systematischen Verwandtschaftslehre von allergrößter Bedeutung. Außerdem erschien es wichtig, einige theoretische Überlegungen bezüglich der Atomradien und Metallvalenzen der Actinidenmetalle erneut mit Hilfe des Atomradius von Radium als Bezugswert nachzuprüfen.

2. Experimentiertechnik beim Arbeiten mit Radium und seinen Salzen

Das gebräuchlichste Radiumisotop ist das Isotop mit der Massenzahl 226 und der Halbwertszeit von 1622 Jahren [13]. Gelegentlich wird auch ^{228}Ra ($MsTh_1$) (HZ = 6.7 Jahre) benutzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch ausschließlich ^{226}Ra verwendet.

2.1. Sicherheitsmaßnahmen

Die Hauptschwierigkeiten beim Arbeiten mit ^{226}Ra bestehen im Auftreten eines gasförmigen Zerfallsproduktes (^{222}Rn) und von Gliedern der Uran-Radiumzerfallsreihe, die zum Teil eine intensive γ-Strahlung emittieren (vgl. Abb. 1). Sind die γ-strahlenden Folgeprodukte einmal abgetrennt (siehe unten), so läßt sich der Strahlenpegel niedrig halten, wenn für eine laufende Beseitigung des Radons, sowohl aus der Abluft als auch aus dem gereinigten Radiumpräparat gesorgt wird. Alle Arbeiten mit offenen, also emanierenden ^{226}Ra-Präparaten wurden daher in einer emanationsdichten Glovebox ausgeführt; über die Entfernung des Radons aus Ra-haltigen Lösungen und Festsubstanzen selbst siehe Abschnitt 3.2..

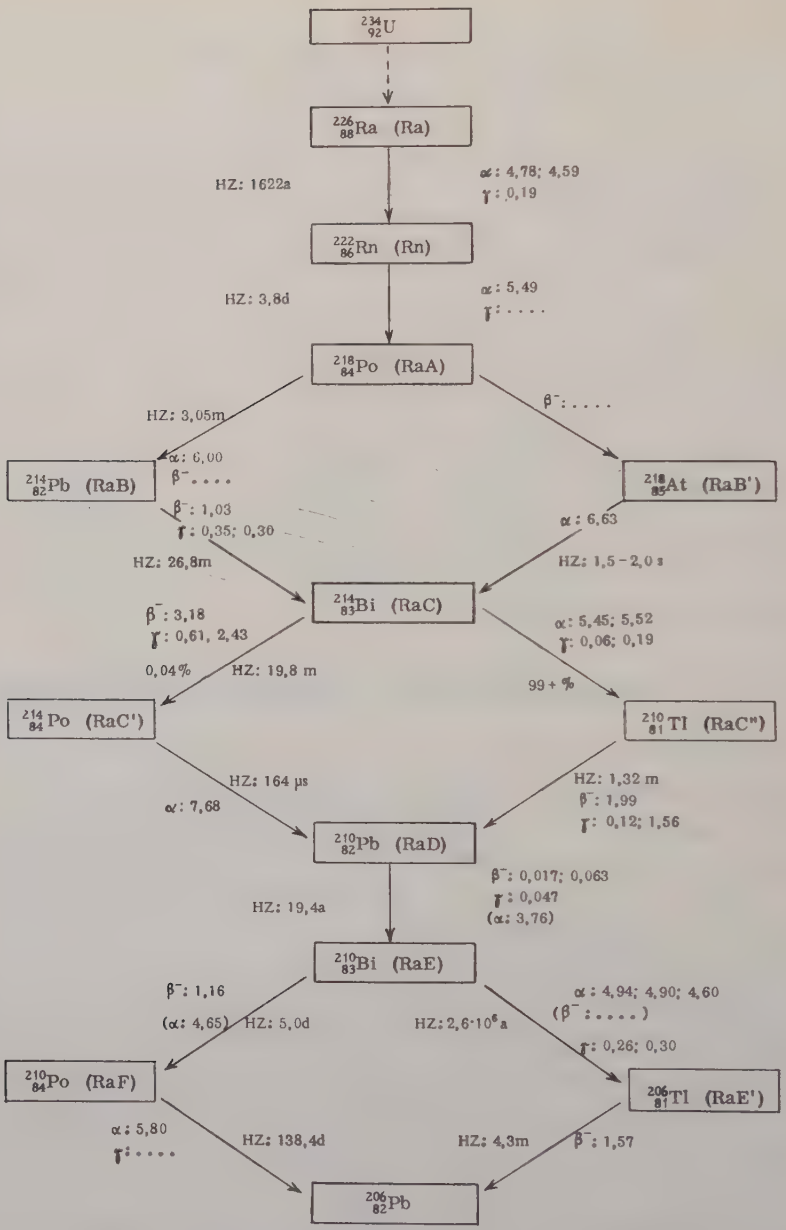

Abb. 1 (Uran-)Radium-Zerfallsreihe

2.1.1. Abluftbehandlung

Die Glovebox ist an das allgemeine Unterdrucksystem des "heißen Labors" angeschlossen (Abb. 2). Sie wurde mit Hilfe eines in die Abluft eingeschalteten Spezialexhaustors A bei fließender Zuluft und Abluft dauernd auf einem Unterdruck von -15 bis -30 Torr gehalten. Bei Ausfall des Exhaustormotors schaltet sich automatisch ein Reserveexhaustor B ein, der analog dem Exhaustor A arbeitet. Zwei Ansaugstellen C und D im Innern der Glovebox können wahlweise eingeschaltet werden, je nachdem, ob die gesamte Box über das Absaugrohr C oder eine Stelle innerhalb der Box über eine bewegliche Absaughaube D besonders stark entlüftet werden soll.

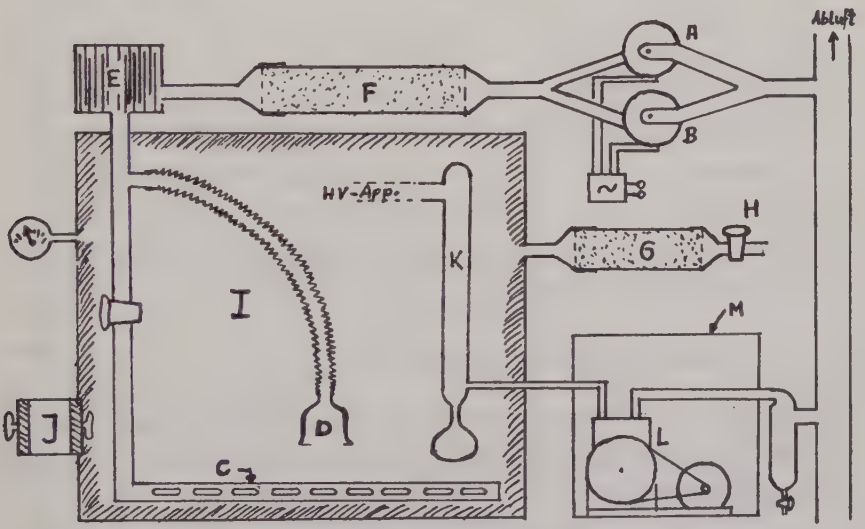

Abb. 2 Schematische Darstellung des Abluftsystems der Box

An einem Absolutfilter E der Fa. Dräger *) (in der Absaugleitung außerhalb der Glovebox) wurden die Staubteilchen aus der Abluft abgeschieden. Die Emanation entfernt man anschließend nach einem Verfahren, dessen Grundzüge von K. Pötzl und R. Reiter [14] stammen. Die Methode besteht darin, daß in die Absaugleitung der Glovebox ein mit Torfmull gefülltes, aus Plastik bestehendes Absorptionsrohr F von 1 m Länge und

*) Dräger-Mikronfilter, Typ CH 6392, Widerst.: 37 mm Ws; ca. 50 $\ell m^3/h$.

ca. 20 cm Durchmesser eingeschaltet wird. Der Torfmull ist mit Trikresylphosphat getränkt. Um eine gute Benetzung zu erreichen, knetet man den Torfmull mit einer Lösung von Trikresylphosphat in Aceton (1 : 3). Das Radon ist im Trikresylphosphat leicht löslich und kann dadurch bequem aus der Gasphase abgefangen werden.

Zur Sicherheit beim Ausfall der Exhaustoren wurde auch in die Zuluftleitung ein solches Absorptionsrohr eingebaut (G). Zuluftfluß und Unterdruck können durch Öffnen und Schließen eines großen Plastikhahnes H geregelt werden.

2.1.2. Emanationsdichte Spezialglovebox

Die verwendete emanationsdichte Glovebox I wurde von der Fa. Hega in Pforzheim bezogen. Sie besteht aus Edelstahl, ist mit einer Luftschleuse J versehen und innen mit Polypropylen-Folie ausgekleidet. Die Dichtigkeit entsprach den Bestimmungen der 1. Strahlenschutzverordnung. Außer den gebräuchlichen Einrichtungen war sie zusätzlich mit einer Induktionsheizanlage und mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe K und den dazugehörigen Meßinstrumenten ausgerüstet. Die vorgeschaltete Ölpumpe L befand sich außerhalb der Glovebox in einem abgeschlossenen Spezialgehäuse aus Plexiglas M. Die Auspuffgase der Ölpumpe wurden gefiltert und in das allgemeine Abluftsystem des "heißen Labors" eingeleitet.

2.1.3. Allgemeine Strahlenschutzmaßnahmen

Starke ^{226}Ra-Präparate, wie die Stammlösung oder gebrauchte Röntgenkapillaren wurden in mit Bohrungen versehenen Bleiblöcken aufbewahrt. Die Röntgenkapillaren wurden sobald als möglich aufgearbeitet.

Die an die Glovebox angesetzten Handschuhe waren strahlensichere Neopren-Handschuhe, Typ "Heavy Weight Rad Bar" der Fa. Charleston Rubber, Charleston S.C.. Über die Hände wurden zusätzlich chirurgische Gummihandschuhe gezogen. Bei allen Arbeiten wurden Filmplaketten und Füllhalterdosimeter getragen, bei manchen Operationen auch Handtellerfilme eingelegt. Da alle präparativen Ansätze im Mikrogramm-Maßstab lagen, konnte der Strahlungs- und Radonpegel allein durch die geringen Substanzmengen niedrig gehalten werden.

2.2. Experimentelle Kunstgriffe

2.2.1. Röntgentechnik

Bei der Röntgenuntersuchung von Radiumsalzen kann sich infolge der langen Kette von hochaktiven Tochterprodukten die Radioaktivität sehr störend bemerkbar machen. Einmal bilden sich die Folgeprodukte relativ rasch nach und führen wegen ihrer durchdringenden γ-Strahlung zu einer starken Untergrundschwärzung, zum anderen brechen die Kristallgitter unter dem Einfluß der α-Strahlung von ^{226}Ra schnell zusammen. Bei Pulveraufnahmen, die an Präparaten mit einem Alter von > 10 Stdn. angefertigt wurden, machten sich schon Intensitätsänderungen und Schärfeverluste der Röntgeninterferenzen bemerkbar. Bezüglich der Empfindlichkeit individueller Ra-Salze gegenüber diesen Effekten vergleiche die Diskussion (Abschnitt 4).

Nach Vorversuchen ergaben sich für Pulveraufnahmen mit 57.5-mm-Kameras und 0.5 mm Rundblendendurchmesser folgende Optimalbedingungen bei Verwendung eines Seifert-Debyeflex I Röntgengeräts:

Tabelle 2

Substanzmenge:	Normalerweise 20-50 µg in der Röntgenkapillare
Aufnahmebeginn:	Unmittelbar nach Fertigstellung des Präparats
Strahlung:	Cu K_α
Röhrenspannung:	32 KV
Emissionsstrom:	26 mA
Filter:	Ni-Folie [15] unmittelbar vor dem Röntgenfilm, Primärstrahlung ungefiltert [16]
Belichtungszeiten:	1.25 Stdn. bei 0.01 mm Ni-Folie
	2.5 Stdn. bei 0.02 mm Ni-Folie
Aufnahmetechnik:	Straumanis, asymmetrische Filmeinlage
Filmmaterial:	Doneo-klar bzw. Doneo-blau

Befinden sich in den Kapillaren Präparatemengen von < 10 µg und/oder werden die Substanzproben zur Entfernung des Radons und damit der Folgeprodukte mehrere Stunden bei 800-1000°C ausgeheizt, so ist der durch die Tochternuklide bedingte γ-Pegel so klein, daß er nur wenig stört. In diesem Falle kann bei gefilterter Primärstrahlung die Belichtungszeit auf ca. 50 Min. herabgesetzt werden.

Fertigt man die Röntgenaufnahmen unmittelbar nach der Darstellung der Präparate an, so erhält man unter den genannten Bedingungen nahezu untergrundfreie, scharfe Aufnahmen. Die Ausmessung der Pulveraufnahmen erfolgte mit einer gleichbleibenden Genauigkeit von 0.02 mm über den ganzen Film mit Hilfe eines Spindel-Meßmikroskops der Fa. Hilger und Watts, London. Auf Grund dieser und anderer systematischer und individueller Fehler sind die aus den Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelten Gitterdaten mit einer abgeschätzten Unsicherheit von $\pm$ 0.01 Å behaftet. Die in den Auswertungstabellen angegebenen Intensitäten sind visuell geschätzt, wobei eine Skala von 1-10 verwendet wurde, in der 10 der stärksten, 1 der schwächsten beobachteten Intensität entsprach.

2.2.2. Spezialgerätschaften

Das Arbeiten mit radioaktiven Substanzen im Mikrogramm-Maßstab erfordert eine spezielle Arbeitstechnik und ein spezielles Handwerkszeug [17]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf die Anwendung eines Mikromanipulators aus Gründen der Platzersparnis verzichtet. Es wurde Wert auf gute Halterung der Gefäße, passende Einfülltrichterchen, geeignete Pinzetten und mikrurgische Instrumente gelegt.

Fällungsreaktionen wurden im allgemeinen in einem Quarzzentrifugenröhrchen von ca. 2.5 cm Länge und ca. 4 mm Innendurchmesser ausgeführt. Ein Zentrifugeneinsatz aus Plexiglas war mit einer dafür passenden Bohrung versehen. Manche Fällungsoperationen ($RaSO_4$, $RaSeO_4$, $RaCrO_4$) ließen sich rationeller im oberen erweiterten Ende einer Röntgenkapillare vornehmen, die einen 7.5 mm Kernschliff trug. Zum Abzentrifugieren der gefällten Lösung wurde die Kapillare in den Hülsenschliff eines eigens dafür angefertigten Zentrifugenglases (Abb. 3) eingesetzt. Beim Zentrifugieren sammelte sich der Niederschlag unter der Mutterlauge in der Kapillarspitze. Die Mutterlauge ließ sich sodann mit Hilfe einer zur feinen Spitze ausgezogenen Kapillarpipette abhebern. Mit der gleichen Pipette konnte man das Präparat auch auswaschen. Es wurde anschließend in dieser Kapillare getrocknet, getempert und abgeschmolzen.

Zum Trocknen von Substanzproben und von Röntgenkapillaren für besonders feuchtigkeitsempfindliche Präparate (RaO, RaS, RaSe, RaJ_2 etc.) empfahl sich ein besonders hoher Spezialvakuumexsikkator (Abb. 4), in dem die Kapillaren frei hängen konnten.

Abb. 3

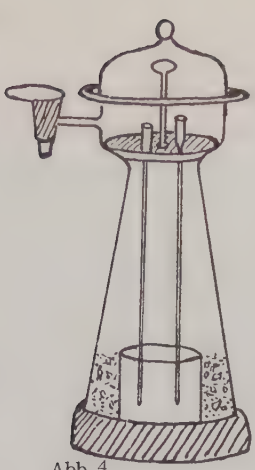

Abb. 4

Zur vorübergehenden Aufbewahrung von Kapillaren, kleinen und großen Zentrifugengläsern usw. diente ein Bleiblock bzw. ein Plexiglasblock mit den entsprechenden Bohrungen.

Die Darstellung des Radiumsulfids und -selenids wurde im Hochvakuum in einem induktionsbeheizten Iridiumtiegel (Fa. Heraeus, Hanau) durchgeführt. Ein Iridiumzylinder von 25 mm Länge und 5 mm Dicke war mit einer Bohrung von 1.5 mm Durchmesser und 4 mm Tiefe versehen. Der starkwandige Tiegelrand trug zur Gasableitung an der Oberseite zwei kreuzförmig zueinander angeordnete, eingefräste Rinnen mit halbkreisförmigem Querschnitt (Abb. 6).

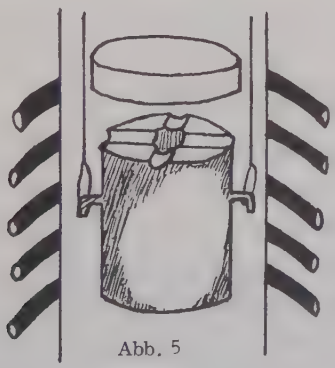

Abb. 5

Der Tiegel konnte mit einem Deckel aus Iridium so verschlossen werden, daß die Kommunikation mit der Außenatmosphäre gewährleistet blieb. Zur Aufhängung in der Induktionsspule besaß das Iridiumgefäß noch 2 Haken. Ein Eisentiegel ähnlicher Konstruktion bewährte sich bei der Zersetzung des Radiumcarbonats im Hochvakuum.

Die Manipulation von Festsubstanzen und das Umrühren von Fällungslösungen erfolgte meist mit einem zur Spitze ausgezogenen Platindraht. Präparate wurden nach der Fertigstellung in eine inaktive Quarzkapillare eingefüllt, sofern nicht eine andere Arbeitstechnik den Gebrauch der Röntgenkapillare während der Darstellung der Probe in der Glovebox erforderte. Die Kapillaren wurden dazu bis zu ihrer trichterförmigen Erweiterung in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen gesteckt, ringförmig mit Knetmasse (Apiezon Q) abgedichtet und so in die Glovebox eingeschleust. Nach dem Beschicken mit Substanz nahm man die Kapillaren aus dem Glasröhrchen, hielt sie mit einer inaktiven Pinzette und schmolz das Präparat über einem Mikrobrenner ab. Diese Methodik wurde von H. Haug [18] entwickelt. Das Ausschleusen der abgeschmolzenen Kapillare erfolgte in einem kleinen Präparategläschen nach einem ähnlichen Mechanismus. Bei sorgfältiger Ausführung dieser Operationen waren die Kapillaren an der Außenseite nicht kontaminiert. In einem eigens für radioaktive Röntgenuntersuchungen eingerichteten Fotolabor wurden die Kapillaren auf den Goniometerkopf einer Debye-Scherrer-Kamera montiert, justiert und in den vorbereiteten Filmhalter der Kamera eingesetzt. Alle Operationen wurden wegen der großen Kontaminationsgefahr in einer untergestellten Bleiwanne ausgeführt.

3. Präparative Chemie des Radiums und seiner Salze

3.1. Herstellung des Stammpräparates

Als Ausgangsmaterial für alle im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Präparationen diente ein Präparat von 9.7 mg ^{226}Ra in Form von Radiumbromid. Es war 1960 von der Fa. Buchler und Co., Braunschweig, bezogen worden und wies eine Reinheit von 98-99 % auf. Das Bromid war in einer Glasampulle eingeschmolzen, die ihrerseits in einer zweiten Einschmelzampulle eingeschlossen war. Die äußere Ampulle wurde mit einem Glasschneider geöffnet, die innere, die das Radiumsalz enthielt, zertrümmerte man in einem mit Gummistopfen dicht verschlossenen Plastikschlauch. Das feste Bromid wurde in 25 ml 1.8n HCl gelöst und über eine Dowex-1-Anionenaustauschersäule ge-

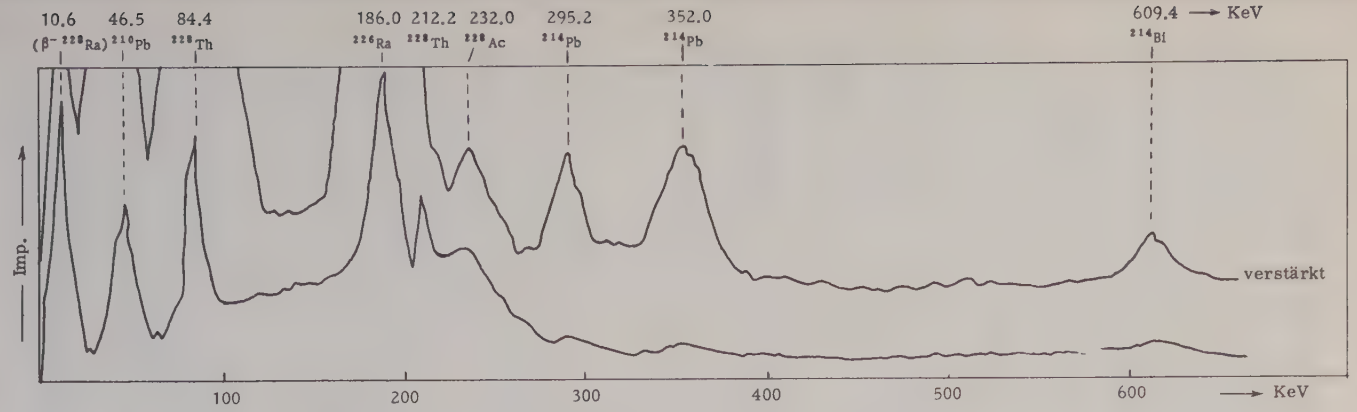

Abb. 6 γ-Spektrum des Radiumpräparats vor der Separation

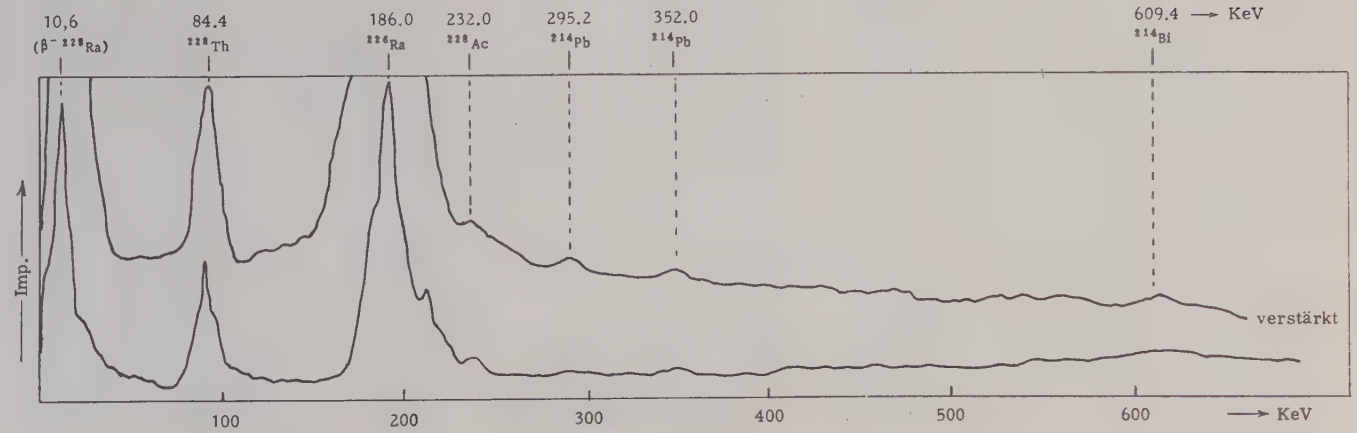

Abb. 7 γ-Spektrum des Radiumpräparats 4 Stdn. nach der Separation

schickt. Dabei wurden die Blei-, Wismut- und Poloniumnuklide (und Thorium) der Radium-Zerfallsreihe, insbesondere das in nennenswerter Menge vorhandene Blei-210 (RaD) als Chlorokomplexe gebunden [19]. Radium selbst passierte ungehindert die Säule. Da die Hauptmenge der intensiv strahlenden Tochtersubstanzen auf diese Weise abtrennbar war und sich die Austauschersäule gut abschirmen ließ, führte die beschriebene Ionenaustauschoperation schon zu einer ganz erheblichen Verminderung des γ-Pegels in der Glovebox. Eine γ-spektroskopische Untersuchung des frisch abgetrennten Radiums ergab, daß Blei-210 vollständig entfernt war. 4 Stunden nach der Separation waren jedoch Blei-214 (RaB) und Wismut-214 (RaC) wieder in nachweisbarer Menge nachgebildet. Das γ-Spektrum ergab ferner die Anwesenheit geringer Mengen Radium-228 ($MsTh_1$) und seiner Folgeprodukte Actinium-228 (RdAc) und Thorium-228 (RdTh) (Abb. 6, Abb. 7). Die γ-Spektren wurden freundlicherweise von Dipl. Phys. G. Kaindl mit Hilfe eines $^1/_2$-inch bzw. 2-inch Natriumjodid-Kristalls angefertigt. Die Eichung des Spektrums erfolgte mit Hilfe der 121.9-KeV-Linie von Cobalt-57 und der 21.0-KeV-Linie von Samarium-151. Die Energiewerte zur Auswertung der γ-Spektren wurden den Tabellen von D. Strominger, J.M. Hollander und G.T. Seaborg [20] entnommen. Die Totalabsorption der verwendeten Natriumjodid-Kristalle [21] und die Konversionskoeffizienten für die γ-Intensitäten wurden zur Identifizierung nicht berücksichtigt.
Das gereinigte Radiumpräparat (ca. 9.6 mg ^{226}Ra) wurde als Carbonat gefällt, dieses in 0.01n HCl gelöst und in einem 5-ml-Meßkölbchen zur Stammlösung aufgefüllt.

3.2. Vorbereitung des Radium-Ausgangsmaterials für individuelle Synthesen

Vor Beginn der Synthese einer Radiumverbindung wurde besonderer Wert darauf gelegt, das Radon aus der Radiumlösung abzutrennen, da es infolge der schnellen Nachbildung seiner stark strahlenden Folgeprodukte bei den späteren Röntgenuntersuchungen stört. Die Abtrennung des Radons wurde in der Weise ausgeführt, daß vor Beginn der Präparation einer Verbindung jeweils 20-50 λ der salzsauren Radiumchlorid-Stammlösung langsam zur Trockne gedampft, in wenig Wasser aufgenommen und erneut zur Trockne gedampft wurden [22]. Wurde dies einige Male wiederholt, so war der Radonpegel soweit heruntergedrückt, daß eine röntgenographische Untersuchung des dargestellten Radiumsalzes zumindest unmittelbar nach der Präparation ohne Schwierigkeiten möglich war. Für die weiter unten beschriebenen Einzelsubstanzen wurden dabei in der Regel, wenn nicht anders angegeben, 10-30 μg Radium-226 angesetzt.

3.3. Darstellung und Eigenschaften des metallischen Radiums

Metallisches Radium wurde erstmals von M. Curie und A. Debierne [23] durch Elektrolyse einer Radiumchloridlösung mit Quecksilberkathode und anschließender thermischer Zersetzung des gebildeten Amalgams in einem Eisenschälchen in Wasserstoff-Atmosphäre erhalten. Nach Abdestillieren des Quecksilbers blieb das Radium als silberweißes Metall vom Smp. 700°C zurück, das bei dieser Temperatur merklich flüchtig war und sehr fest an dem Eisenschälchen haftete. E. Ebler [24] stellte das Metall durch thermische Zersetzung des Azids $(Ra,Ba)(N_3)_2$ im Gemisch mit Barium dar. Dieses Verfahren scheint jedoch nach H. Herchfinkel [25] bei Präparaten mit höherem Radiumgehalt nicht zu reinen Metallpräparaten zu führen. Wie Untersuchungen beim Barium zeigen, kann das auf diese Weise hergestellte Metall mit >10 % Nitrid verunreinigt sein [26,27]. Radiummetall hat einen Schmelzpunkt von 700°C [23] bzw. 960°C [28], eine Siedetemperatur von 1140°C [28] und eine Dichte von 5.0–6.0 [23,28].

Als Darstellungsverfahren bietet sich für den Zweck der röntgenographischen Untersuchung des Radiummetalls die aluminothermische Reduktion an, die sich bei der Bariumdarstellung [29–32] gut bewährt hat:

$$3\,RaO + 2\,Al \xrightarrow[1100\text{–}1200^0C]{HV} Al_2O_3 + 3\,Ra$$

Bei der angegebenen Reaktionstemperatur verflüchtigt sich das gebildete Radium im Hochvakuum und kann in geeigneter Weise aufgefangen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestand nun die Aufgabe darin, das Radiummetall aus dem Oxid in Freiheit zu setzen und gleichzeitig in eine für die Röntgenanalyse geeignete Form zu bringen. Die Lösung dieser Aufgabe erwies sich als experimentell schwierig, führte jedoch zu den gewünschten Ergebnissen.

3.3.1. Apparatives

Die verwendete Hochvakuumanlage *) zeigt Abb. 8. Sie besteht aus der Diffusionspumpe A, zwei Kühlfallen B und C, einem Thermokreuzmanometer E, einem Ionisationsmanometer F, dem Gettersystem G mit Beschickungsstutzen H und Eisentiegel J,

*) Herrn Glasbläsermeister A. Ochs danke ich an dieser Stelle herzlich für die Anfertigung der Glas- und Quarzteile der Apparatur und die Beratung bei glas- und quarztechnischen Problemen.

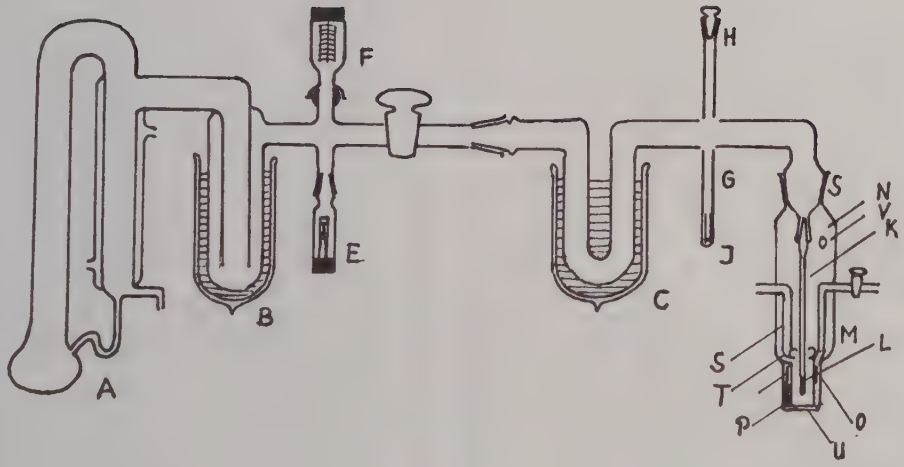

Abb. 8 Vakuumapparatur zur Darstellung von metallischem Radium

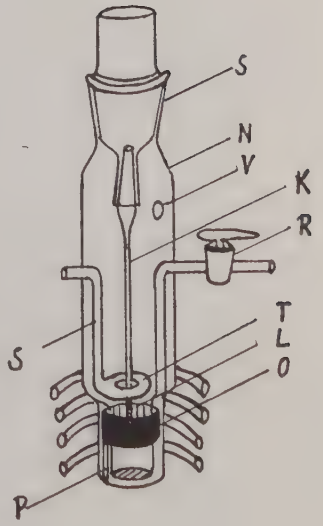

Abb. 9 Mikroofen M zur Darstellung von metallischem Radium (Details)

sowie dem induktionsbeheizten Mikroofen M, der im Detail in Abb. 9 gezeigt ist. In der Heizzone des Ofens M befindet sich die Arbeitskapillare K aus Quarz, in welche der aus kohlenstoffarmem Eisen bestehende Reduktionstiegel L (Abb. 10) eingesetzt ist. Das aus Quarz bestehende Heizungsrohr N, trägt am oberen Rand einen Schliff S, der als Halterung und zum gefahrlosen Einschieben des Ofens M über die Kapillare K dient. Im unteren, engeren Teil ist das Heizungsrohr doppelwandig ausgebildet. Zwischen den beiden Wandungen ist als Heizkörper der aus Tantalblech bestehende Ring O eingesetzt, der durch den Quarzstab P in seiner Lage gehalten wird. Der Zwischenraum kann über den Hahn R evakuiert werden. Der Tantalring O im Heizungsrohr N wird induktiv beheizt.

Da ausströmender Radiumdampf Quarz stark angreift, muß die Kondensationszone der Arbeitskapillare, d.h. der Bereich unmittelbar über dem Tiegel L, stark gekühlt werden. Dies geschieht über die Leitung S und den Düsenring T, der an seiner Innenseite eine Reihe feiner Öffnungen trägt, durch die ein kräftiger, kalter Luftstrom auf die Kapillare gerichtet wird. Die eingeblasene Luft strömt durch die Öffnung V ab. Am Boden ist der Mikroofen M durch das planparallele Fenster U verschlossen, durch das der Tiegel L über einen Spiegel mit dem Pyrometer anvisiert werden kann. Der Tiegel L wurde vor Gebrauch im Hochvakuum bei 10^{-6} bis 10^{-7} Torr und 1050^{0}C entgast, in Wasserstoff-Atmosphäre abgekühlt und bis zum eigentlichen Versuch im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

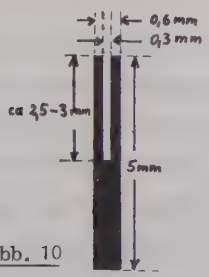

Abb. 10

Mikrotiegel aus kohlenstoffarmem Eisen für die aluminothermische Reduktion von Radiumoxid

Abb. 11

Mikrotiegel mit aufgesetztem, aus massivem, kohlenstoffarmem Eisen hergestelltem Einfülltrichter

3.3.2. Arbeitsweise

Ausgangsmaterialien:

Radiumoxid *): a) Aus einer Radiumnitratlösung fällte man mit Ammoniumcarbonat das Radiumcarbonat, trocknete es und führte es durch Glühen bei 1200°C im Hochvakuum in das Oxid über.

b) Radiumnitrat wurde durch Eindampfen seiner Lösung auskristallisiert und durch Glühen auf 1100°C zum Oxid zersetzt.

Aluminium: Aluminiumband, 99.999% (p.a. Fa. Merck) feilte man ab und siebte die Feilspäne. Verwendet wurden die Anteile mit < 0.3 mm Korngröße, die durch Waschen mit Benzol und mit Äther von Fettspuren befreit wurden.

Der vorher entgaste Tiegel L wurde in den Einfülltrichter (Abb. 11) eingesetzt und ein Gemisch von 100-200 µg Radiumoxid und entfetteten Aluminium-Feilspänen im Gewichtsverhältnis ~6 : 1 eingefüllt und mit einem dünnen Platindraht etwas festgestampft.

Den so beschickten Tiegel warf man in die Arbeitskapillare K ein und evakuierte die Apparatur vorsichtig, um ein Ausstäuben des Tiegelinhalts zu vermeiden. Sobald das Vakuum einen Wert von $3 \cdot 10^{-6}$ Torr erreicht hatte, wurde die Apparatur vom Ofen M bis zur Kühlfalle C mit Ausnahme des Tiegels L durch Abfächeln mit dem Handgebläse ausgeheizt.

Sodann erhitzte man den vor Beginn des Evakuierens mit metallischem Barium beschickten Gettertiegel J auf 800-850°C, bis sich ein kräftiger Bariumspiegel im Innern des Rohres G an der Wand abgeschieden hatte. Fein verteiltes Bariummetall absorbiert quantitativ die Restgase Sauerstoff, Stickstoff und Wasser in der Vakuumapparatur.

Nunmehr wurde der mit der Charge gefüllte Reduktionstiegel L 1.5 Stdn. bei 800-850°C ausgeheizt (Heizung des Tantalrings O mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators), die Kaltluftdusche in Betrieb genommen, rasch auf 1100-1200°C aufgeheizt und sofort abgeschaltet. Bei dem kurzen Heizstoß setzte die Reaktion ein, Radiummetall verdampfte und schied sich als zunächst grauer Spiegel ab.

*) vgl. hierzu auch Abschn. 3.4.2.1.

Anschließend wurde die Kapillare mit flüssigem Stickstoff gekühlt und oberhalb des Metallspiegels mit dem Mikrogebläse abgeschmolzen. Der Reduktionstiegel verblieb dabei in dem abgeschmolzenen Teil der Kapillare. Er störte bei den Röntgenaufnahmen nicht, da er während der Röntgenaufnahme außerhalb des Strahlengangs blieb.
Die nach der vorstehend beschriebenen Arbeitstechnik erhaltenen Radiummetallspiegel waren noch röntgenamorph und mußten erst zur Kristallisation gebracht werden. Dies geschah in der Weise, daß die abgeschmolzene Kapillare abwechselnd alle 2 Minuten unter einer IR-Lampe auf 180-200°C aufgeheizt und anschließend in flüssigem Stickstoff abgekühlt wurde. Nach 1-1.5 Stdn. waren die Metallspiegel soweit rekristallisiert, daß sie ein auswertbares Röntgendiagramm lieferten. Diese Rekristallisation gab sich äußerlich dadurch zu erkennen, daß der anfangs stumpfgraue Metallspiegel einen schönen, hellen Silberglanz annahm. War dieser Zustand erreicht, wurde die Kapillare sofort in die Röntgenkamera eingesetzt und geröntgt.

Das nach dem obigen Verfahren erhaltene Radiummetall bildet einen hell silberglänzenden Spiegel, der nach mehreren Stunden wieder blind erscheint. Sobald die Röntgenkapillare geöffnet wird, färbt sich dieser Metallspiegel kurz dunkelgrau, dann schwärzlich oder bräunlich und schließlich weiß. Die wäßrige Lösung der weißen Substanz reagiert stark alkalisch.

3.3.3. Röntgenuntersuchung

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Seifert-Debyeflex I mit CuK_α-Strahlung ausgeführt. Die Belichtungszeit betrug 3 Stdn. bei gefiltertem Primärstrahl und 12 Stdn. bei ungefiltertem Primärstrahl mit einer 0.02 mm dicken Nickel-Folie vor dem Film.

Abb. 12 u. 13 zeigen die vergleichenden Strichdiagramme von metallischem Barium [33] und von dem im Rahmen dieser Untersuchung erhaltenen metallischen Radium. Tab. 3 gibt die Auswertung des Röntgendiagramms von Radiummetall, die als Ergebnis der Ausmessung von 6 individuellen Filmen durch drei verschiedene Personen erhalten wurde. Wenn die nur sehr schwer vermeßbare und demgemäß unsichere Interferenz Nr. 7 nicht berücksichtigt wird, so ergibt sich für das kubisch-raumzentrierte Gitter der Raumgruppe O_h^9 - Im3m die in Tabelle 3 angegebene Gitterkonstante. Radiummetall kristallisiert also isotyp mit Bariummetall. Über weitere Konsequenzen, die sich aus der Bestimmung der Gitterkonstante des Radiummetalls ergeben vergleiche Abschn. 3.5.1.

Abb. 12 Strichdiagramm von Ra-Metall

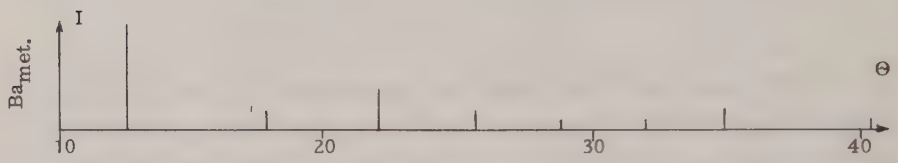

Abb. 13 Strichdiagramm von Ba-Metall [33]

Tabelle 3 Auswertung des Röntgendiagramms von metallischem Radium

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	5	12.16	0.0444	0.0449	+ 5	1 1 0
2	3	17.45	0.0899	0.0897	- 2	2 0 0
3	4	21.54	0.1348	0.1346	- 2	2 1 1
4	2	25.15	0.1806	0.1795	-11	2 2 0
5	2	28.22	0.2236	0.2243	+ 7	3 1 0
6	2	34.13	0.3146	0.3140	- 6	3 2 1
(7	1d	39.28	0.4009	0.4036	+27	4 1 1)
8	1	44.68	0.4946	0.4935	-11	3 3 2

			$Ba_{met.}$ [33]
	Symmetrie	kubisch-raumzentriert	dto
	Raumgruppe	O_h^9 - Im3m	dto
a	(Å)	5.15 ± 0.02	5.025
V	(Å^3)	136.83	126.88
ϱ	(gcm^{-3})	5.50	3.26
N		2	2

3.4. Darstellung und Eigenschaften spezieller Radiumsalze

3.4.1. Halogenide und ihre Derivate

Die Radiumhalogenide sind alle schon seit relativ langer Zeit bekannt. Das Fluorid, RaF_2, wurde erstmals von L. Kolowrat [34] beschrieben und 1936 von G.E.R. Schulze [11] als bislang einziges Radiumsalz röntgenographisch untersucht.

Über das wasserfreie Chlorid, $RaCl_2$, berichteten zahlreiche Autoren. Es wurde schon von M. Curie [6] dargestellt und zur Bestimmung des Atomgewichts von Radium eingesetzt. Das Chlorid wurde außerdem beschrieben von O. Hönigschmid [35-37], R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay [38-40], F. Giesel [8,41], sowie C. Ulrich [42]. O. Hönigschmid und R. Sachtleben [10] verwendeten es im Gramm-Maßstab bei der chemischen Atomgewichtsbestimmung und der Herstellung von Standardpräparaten. Aus einer wäßrigen $RaCl_2$-Lösung kristallisiert nach M. Curie [43], F. Rinné [44] und W. Chlopin [45] ein Radiumchlorid-2-Hydrat, $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ aus, das isomorph mit Bariumchlorid kristallisieren und monoklin sein soll.

Das wasserfreie Bromid, $RaBr_2$, wurde von O. Hönigschmid [46], von R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay [38-40], von F. Rinné [47], von L. Joly [48], sowie O. Hahn [49] dargestellt. Von O. Hönigschmid und R. Sachtleben wurde es im Rahmen der beim Chlorid erwähnten Atomgewichtsbestimmung [10] in Gramm-Mengen hergestellt. Ein Radiumbromid-2-Hydrat, $RaBr_2 \cdot 2H_2O$, wurde von M. Curie [43], von F. Rinné [47], von W. Chlopin [50], von Ch.L. Parson, R.B. Moore, S.C. Lund und O.C. Schaefer [51] beschrieben.

Das Jodid, RaJ_2, ist hingegen weniger genau bekannt als das Chlorid und Bromid. Es wurde von F. Giesel [41,52,53], sowie von G.v. Hevesy [54] erwähnt.

Über die Darstellung des Radiumfluoberyllats, $RaBeF_4$, berichtete schon 1907 B.B. Boltwood [55]. In neuerer Zeit wurde diese Verbindung von E. Bretscher, G.B. Cook, G.R. Martin und D.H. Wilkinson [56] untersucht.

3.4.1.1. Radiumfluorid

$$RaCO_3 + 2\,HF \longrightarrow RaF_2 + H_2O + CO_2$$

Festes Radiumcarbonat (s.u.) wurde in einem Quarzzentrifugenröhrchen mit 10proz. Flußsäure zersetzt (verdünnt aus konz. HF, p.a. Fa. Merck). Das als weißer, fein-

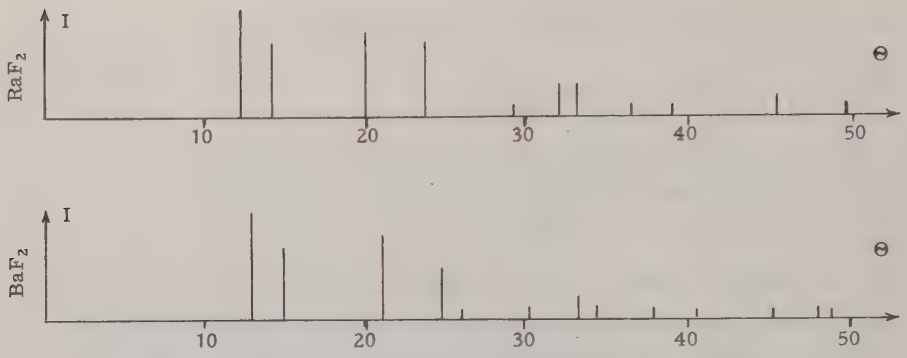

Abb. 14 Vergleich der Röntgendiagramme von RaF_2 (oben) und BaF_2 [57] (unten)

Tabelle 4 Auswertung der Pulveraufnahme von RaF_2 (kubisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	12.01	0.0433	0.0438	+5	1 1 1
2	7	14.01	0.0586	0.0584	-2	2 0 0
3	9	19.92	0.1162	0.1167	+5	2 2 0
4	8	23.61	0.1605	0.1605	0	3 1 1
5	1	28.93	0.2340	0.2334	-6	4 0 0
6	3	31.72	0.2764	0.2772	+8	3 3 1
7	3	32.72	0.2922	0.2918	-4	4 2 0
8	1	36.32	0.3508	0.3502	-6	4 2 2
9	1	38.85	0.3935	0.3939	+4	5 1 1
10	2	45.61	0.5107	0.5106	-1	5 3 1
11	1	49.77	0.5829	0.5836	+7	6 2 0

		BaF_2 [57]
Symmetrie	kub.-flächenzentr., CaF_2-Typ	dto
Raumgruppe	O_h^5 - Fm3m	dto
a (Å)	6.38	6.20
V (Å^3)	259.96	238.34
ρ (gcm^{-3})	6.74	4.89
N	4	4

kristalliner Niederschlag sich ausscheidende RaF_2 wurde abzentrifugiert, ausgewaschen und unter der IR-Lampe getrocknet. Das Präparat temperte man 5 Stdn. bei 530°C und schmolz es anschließend sofort in eine Röntgenkapillare ein. Bei raschem Arbeiten trat während der Fällungsoperation keine Störung durch Angriff der verdünnten Flußsäure auf den Quarz des Fällungsgefäßes ein.

Abb. 14 zeigt im Vergleich die Strichdiagramme von RaF_2 (oben) wie es nach der oben angegebenen Arbeitsweise erhalten wurde und von BaF_2 [57] (unten) nach Angaben aus der ASTM-Kartei. In Tabelle 4 ist die Auswertung des Röntgendiagramms von RaF_2 und dessen Gitterdaten aufgeführt. Radiumfluorid kristallisiert isotyp mit Calcium-, Strontium- und Barium-Fluorid kubisch-flächenzentriert, Raumgruppe O_h^5 - Fm3m (CaF_2-Typ). Die Ergebnisse von G.E.R. Schulze werden damit im Rahmen der Fehlergrenzen bestätigt.*)

3.4.1.2. Wasserfreie und hydratisierte Radiumchloride

Bei den Radiumchloriden traten wesentlich kompliziertere Verhältnisse auf als beim Fluorid. Je nach den Arbeitsbedingungen konnten zwei verschiedene Modifikationen des wasserfreien Chlorids oder ein Hydrat gefaßt werden.

3.4.1.2.1. Wasserfreies Radiumchlorid

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen ein durch Eindampfen einer wäßrigen $RaCl_2$-Lösung erhaltenes, grob getrocknetes $RaCl_2$. Dieses wurde für die einzelnen Experimente auf Röntgenkapillaren verteilt, die über $Mg(ClO_4)_2$ im Vakuumexsikkator getrocknet worden waren.

a) Eine Substanzprobe der genannten Art wurde 3 Stdn. im Hochvakuum bei ca. $3 \cdot 10^{-6}$ Torr und 25°C getrocknet, dann die Apparatur mit Argon geflutet und die Kapillare abgeschmolzen. Das Röntgendiagramm des so hergestellten Radiumsalzes ist in Abb. 15a aufgeführt. Es zeigt keine Analogie mit irgendeinem bekannten Bariumsalz, so daß eine Identifizierung der vorliegenden Phase nicht möglich ist. Es handelt sich entweder um ein hydratisiertes $RaCl_2$ oder eine Modifikation des wasserfreien Salzes. Auf eine Identifizierung wurde verzichtet.

b) Das unter (a) beschriebene Präparat entwässerte man erneut im Hochvakuum ($3 \cdot 10^{-6}$ Torr) 2.5 Stdn. bei ca. 30°C und dann 4 Stdn. bei 70°C. Nach dem Fluten der Apparatur mit Argon wurde die Probe wiederum abgeschmolzen und röntgeno-

*) G.E.R. Schulze [11] gibt als Gitterkonstante den Wert a = 6.368 KX und die röntgenographische Dichte d = 6.75 gcm^{-3} an.

graphisch untersucht. Das in Abb. 15b wiedergegebene Röntgendiagramm (Auswertung vgl. Tab. 5) ließ sich mit Ausnahme einer intensitätsschwachen Linie (Nr. 2 in Tab. 5) kubisch im CsCl-Typ indizieren. Es handelt sich hier mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Modifikation des wasserfreien Radiumchlorids.

c) Das nach (b) erhaltene Präparat wurde wiederum im Hochvakuum bei $2\text{-}4 \cdot 10^{-6}$ Torr 1 Stde. auf 30^0C erwärmt, dann 4.5 Stdn. auf 170^0C gehalten. Nach dem Abkühlen flutete man die Apparatur mit Argon und schmolz die Kapillare ab. Das Röntgendiagramm des so erhaltenen Präparates zeigt Abb. 15c. Es weist eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Diagramm des wasserfreien, orthorhombischen $BaCl_2$ (Abb. 15e) auf. Somit besteht kein Zweifel, daß es sich hier um die "Normalform" des wasserfreien $RaCl_2$ handelt. Eine nicht indizierbare Linie (Intensität 2) ist sicherlich eine Fremdlinie, da sie auch eine gegenüber den $RaCl_2$-Linien verschiedene Textur zeigt.

d) Eine weitere Substanzprobe wurde in der Röntgenkapillare 1 Stde. auf 100^0C erhitzt, dann im Argonstrom 3.5 Stdn. bei 520^0C gehalten, unter Argon abgekühlt und abgeschmolzen. Das mit dieser Probe erhaltene Röntgendiagramm zeigt Abb. 15d. Es stimmt im wesentlichen mit dem Diagramm Abb. 15c überein, so daß auch hier wasserfreies $RaCl_2$ vorliegen muß. Die Auswertung dieser Phase im orthorhombischen System, Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pnma ($PbCl_2$-Typ) ist in Tab. 6 aufgeführt.

Das nach (a) erhaltene, nicht identifizierte Salz bildet derbe, weiße Kristalle, das nach (b) erhaltene "kubische" $RaCl_2$ bildet kleine, würfelförmige, weiße Kriställchen, das nach (c) und (d) dargestellte Präparat zeigt unter der Lupe farblose, sternförmige Kristallaggregate.

Die vorstehend beschriebenen Versuche lassen folgendes erkennen:

Beim Entwässern des aus wäßriger Lösung erhaltenen hydratisierten $RaCl_2$ im Hochvakuum entsteht zunächst eine nicht identifizierte Phase (Abb. 15a), vermutlich ein niederes Hydrat, das sich oberhalb von 70^0C in eine "kubische" Modifikation des wasserfreien Salzes (Abb. 15b) umwandelt. Dieses wiederum geht noch unterhalb von 170^0C in die orthorhombische, mit orthorhombischem $BaCl_2$ [62] isotype Modifikation des $RaCl_2$ über (Abb. 15c und d).

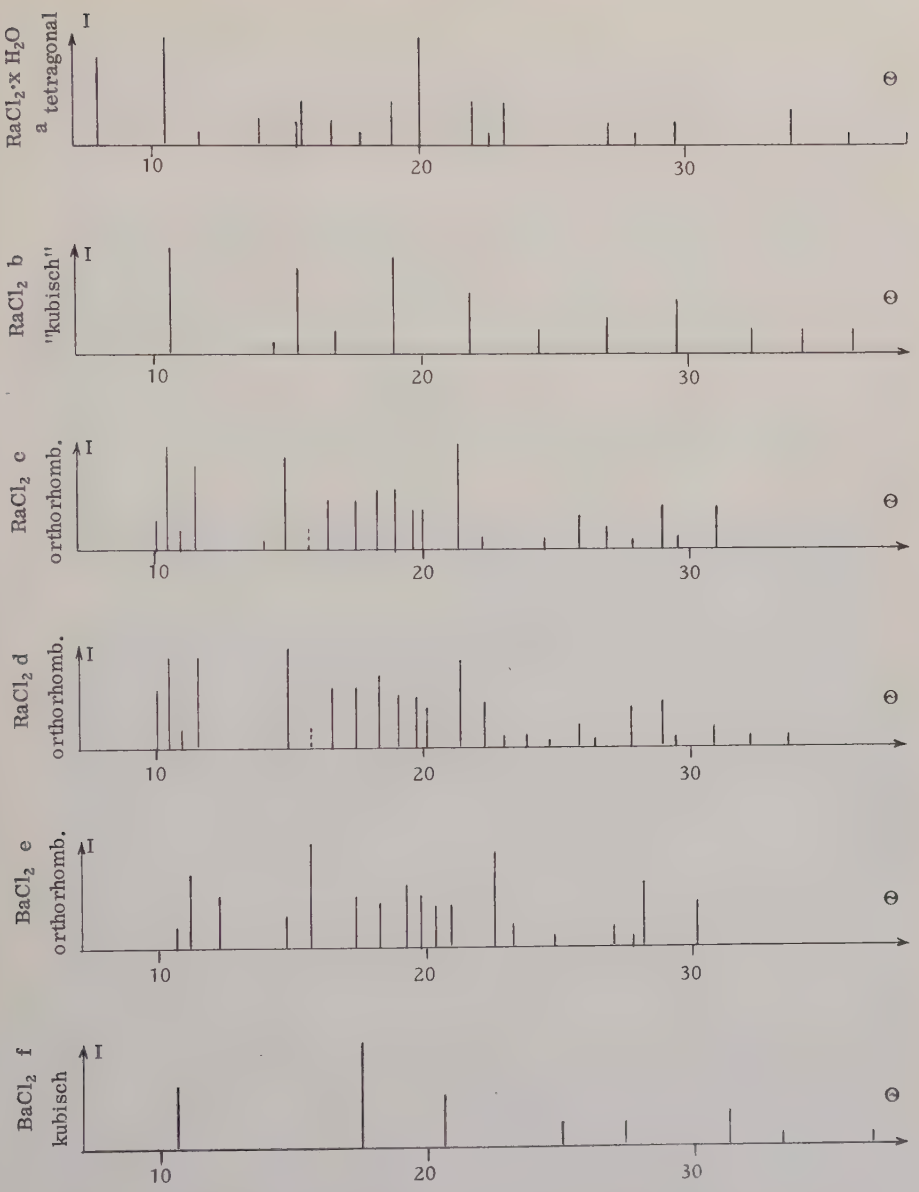

Abb. 15 Vergleich der Röntgendiagramme verschiedener Radium- und Bariumchloride

Das "kubische" $RaCl_2$ (Abb. 15b) erweist sich als nicht isotyp mit kubischem $SrCl_2$ und $BaCl_2$ [58] (Abb. 15f). Eventuell liegt eine Struktur niedrigerer Symmetrie vor, als die erste Indizierung ergeben hat. Es ist daher zweckmäßig, von pseudokubischem $RaCl_2$ zu sprechen.

Es erscheint an dieser Stelle sinnvoll, einen Vergleich zum Barium zu ziehen:

Die kubische Form des Bariumchlorids tritt nach übereinstimmenden Angaben verschiedener Autoren [59-61] nur dann auf, wenn man das Präparat über den Umwandlungspunkt der orthorhombischen in die kubische Form (925°C) erhitzt und dann abschreckt:

$$\alpha\text{-}BaCl_2 \text{ (orthorhomb.)} \overset{925^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{-}BaCl_2 \text{ kub.}$$

Bei Vorversuchen am Bariumchlorid im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die kubische Modifikation jedoch unter völlig anderen Bedingungen erhalten. Diese Arbeitsweise soll hier kurz beschrieben werden:

$BaCl_2$ wurde aus $BaCO_3$ (p.a. Fa. Merck) durch Zersetzen mit verdünnter HCl (p.a. Fa. Merck) und anschließendem Eindampfen der wäßrigen Lösung erhalten. Das Präparat füllte man dann in eine Röntgenkapillare ein und trocknete es im Hochvakuum ($6 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ Torr) 4-5 Stdn. lang bei verschiedenen Temperaturen. Lag die Trocknungstemperatur zwischen 25-300°C, so trat eindeutig die kubische Modifikation des wasserfreien Bariumchlorids auf, oberhalb von 350°C die orthorhombische.

$$\beta\text{-}BaCl_2 \text{ (kub.)} \overset{\sim 325^\circ C}{\underset{HV}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{-}BaCl_2 \text{ (orthorhomb.)}$$

Beim Erhitzen wasserfreier, $RaCl_2$-haltiger Bariumchloridpräparate beobachtete schon C. Lieber [59] eine Änderung des Emaniervermögens bei 300°C, 540°C und 925°C. Die Unstetigkeit bei 300°C schrieb er einer Gitteränderung zu, diejenige bei 540°C der Ausheilung dieses Gitters und diejenige bei 925°C der α- $\rightleftharpoons$ β-Umwandlung. Eine in der Literatur beschriebene monokline Struktur [63] konnte von uns auch bei Versuchen unter variierten Bedingungen in weiten Bereichen nicht reproduziert werden.

Analogversuche am Radiumchlorid (vgl. dazu die Abschnitte a, b und c in diesem Kapitel) ergaben, daß die Phasenumwandlungstemperatur der "kubischen" Modifikation des wasserfreien Radiumchlorids in die orthorhombische Modifikation schon

zwischen 100-150°C lag, während die des Bariumchlorids um ca. 200°C höher gefunden wurde:

$$\beta\text{-}RaCl_2 \text{ ("kub.")} \underset{HV}{\overset{\sim 125^0C}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{-}RaCl_2 \text{ (orthorhomb.)}$$

"Kubisches" Radiumchlorid zeigt ein Röntgendiagramm, ähnlich demjenigen des CsCl; vermutlich liegt ein defektes CsCl-Gitter vor. Kubisches Bariumchlorid hingegen kristallisiert im CaF_2-Typ mit der Raumgruppe O_h^5-Fm3m. Ein ähnlicher Phasensprung tritt auch bei allen Alkalihalogeniden zwischen Rubidium und Caesium auf.

Tabelle 6 zeigt die Auswertung der Röntgenfilme der Versuche c und d (orthorhombische Form des Radiumchlorids), Tabelle 5 die des Versuchs b (pseudokubische Modifikation).

Tabelle 5 Auswertung der Pulveraufnahme von pseudokubischem $RaCl_2$

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	10.55	0.0335	0.0339	+ 4	1 1 0
2	1	14.29	0.0609			Fremdlinie
3	7	15.17	0.0685	0.0679	- 6	2 0 0
4	2	16.84	0.0839	0.0848	+ 9	2 1 0
5	8	18.71	0.1029	0.1018	-11	2 1 1
6	7	21.66	0.1362	0.1358	- 4	2 2 0
7	2	24.27	0.1688	0.1697	+ 9	3 1 0
8	4	26.85	0.2034	0.2036	+ 2	2 2 2
9	5	29.25	0.2387	0.2376	-11	3 2 1
10	2	32.37	0.2865	0.2885	+19	4 0 1

Symmetrie	pseudokubisch, defektes CsCl-Gitter
Raumgruppe	(O_h^1-Pm3m)
a (Å)	5.92
V (Å^3)	207.24

Tabelle 6 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaCl_2$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	7	10.09	0.0307	0.0311	+4	1 0 1
2	9	10.64	0.0341	0.0340	-1	1 1 0
3	2	11.05	0.0367	0.0366	-1	0 2 0
4	10	11.56	0.0402	0.0403	+1	1 1 1
5	10	15.11	0.0680	0.0677	-3	1 2 1
6	2	15.74	0.0736	Fremdlinie		
7	7	16.62	0.0818	0.0815	-3	1 0 3
				0.0823	+5	0 3 0
8	7	17.54	0.0908	0.0907	-1	1 1 3
9	7	18.42	0.0998	0.0992	-6	2 0 0
10	6	18.96	0.1055	0.1055	0	2 0 1
11	5	19.77	0.1144	0.1147	+3	2 1 1
12	5	20.11	0.1181	0.1181	0	1 2 3
13	9	21.57	0.1351	0.1348	-3	1 1 4
14	5	22.50	0.1464	0.1464	0	0 4 0
15	1	23.22	0.1555	0.1559	+4	2 0 3
16	1	24.02	0.1657	0.1651	-6	2 1 3
17	1	24.93	0.1777	0.1775	-2	1 4 1
18	2	26.01	0.1923	0.1925	+2	2 0 4
19	1	26.55	0.1998	0.200	+2	2 0 4
20	4	27.90	0.2190	0.2189	-1	1 2 5
21	4	29.12	0.2368	0.2366	-2	2 2 4
22	1	29.66	0.2449	0.2456	+7	2 4 0

		$BaCl_2$ [62]
Symmetrie	orthorhombisch, $PbCl_2$-Typ	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	4.90	4.705
b (Å)	8.06	7.82
c (Å)	9.71	9.33
V ($Å^3$)	383.36	343.28
ρ (gcm^{-3}) ber.	5.14	4.03
ρ (gcm^{-3}) gem.	4.91 (Lit. 38-40)	
N	4	4

3.4.1.2.2. Hydratisiertes Radiumchlorid

Ein Hydrat von $RaCl_2$ wurde auf zwei Wegen erhalten:

a) Eine neutrale $RaCl_2$-Lösung ließ man zur Trockne eindunsten. Die so erhaltenen weißen Kriställchen füllte man in eine Röntgenkapillare und schmolz ab.

b) Die abgeschmolzene Röntgenkapillare mit den Präparaten b bzw. c wurde aufgebrochen und in einem verschlossenem Gefäß in wasserdampfgesättigter Luft stehen gelassen. Nach einer Woche wurde die Kapillare abgeschmolzen und das Präparat geröntgt.

Die Röntgenuntersuchungen der nach (a) und (b) dargestellten Präparate führten zum gleichen Ergebnis, einer Struktur, die sich tetragonal indizieren ließ (vgl. Abb. 16 und Tab. 7). Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, das Kristallwasser in diesen Radiumchlorid-Hydraten zu bestimmen. Die bis heute bekannten Bariumchlorid-Hydrate weisen keine analoge Struktur auf [64].

Es handelt sich bei dem oben angegebenen Präparat zweifelsohne um ein Radiumchlorid mit der maximalen Anzahl von Hydratwassern, wobei jedoch unsicher ist, ob hier $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ oder ein höheres Hydrat (etwa $RaCl_2 \cdot 6H_2O$) vorliegt. Handelt es sich um das Dihydrat, so steht der Röntgenbefund einer tetragonalen Struktur im Widerspruch zu den kristallmorphologisch gewonnenen Angaben von P. und M. Curie [43], F. Rinné [44] und W. Chlopin [50], die das Dihydrat als monoklin beschrieben, isomorph mit $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

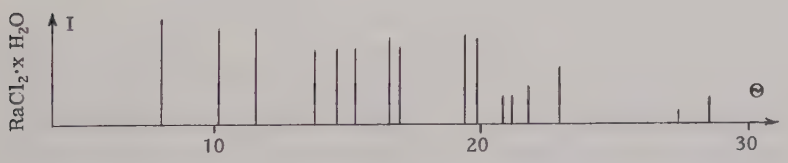

Abb. 16 Röntgendiagramm eines $RaCl_2 \cdot x H_2O$

Tabelle 7 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaCl_2 \cdot x H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	8.10	0.0199	0.0202	+ 3	1 1 0
2	9	10.28	0.0318	0.0326	+ 8	0 0 3
3	9	11.67	0.0408	0.0405	- 3	2 0 0
4	7	13.90	0.0577	0.0580	+ 3	0 0 4
5	7	14.70	0.0644	0.0651	+ 7	2 1 2
6	7	15.22	0.0689	0.0681	- 8	1 0 4
7	8	16.60	0.0816	0.0810	- 6	2 2 0
8	6	16.93	0.0848	0.0846	- 2	2 2 1
9	7	19.45	0.1108	0.1108	0	1 1 5
10	7	19.90	0.1159	0.1157	- 2	3 1 2
11	2	20.70	0.1249	0.1236	-13	3 0 3
12	2	21.20	0.1296	0.1304	+ 8	0 0 6
13	3	21.83	0.1382	0.1390	+ 8	2 2 4
14	5	22.89	0.1512	0.1506	- 6	1 1 6
15	1	27.38	0.2116	0.2114	- 2	2 2 6
16	2	28.48	0.2275	0.2281	+ 6	2 1 7

Symmetrie	tetragonal
Raumgruppe	?
a (Å)	7.66
c (Å)	12.81
V (Å^3)	752.35

3.4.1.3. Radiumbromid und Radiumbromid-0.5-Hydrat

$$RaCO_3 + 2\,HBr \longrightarrow RaBr_2 + H_2O + CO_2$$

Durch Zersetzen von festem $RaCO_3$ (s.u.) mit wäßriger Bromwasserstoffsäure (verdünnt aus käuflicher 48proz. HBr, p.a. Fa. Merck) erhielt man eine Lösung von $RaBr_2$, die man zur Trockne dampfte. Aus dieser wurde festes, wasserfreies $RaBr_2$ wie folgt erhalten:

Der Trockenrückstand wurde wie beim Chlorid (vgl. dazu Kapitel 3.4.1.2. Abschnitt d) in eine über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknete Röntgenkapillare überführt, 30 Min. bei 100°C entwässert, dann 6.5 Stdn. im Argonstrom auf 550°C erhitzt und sofort abgeschmolzen. Das wasserfreie $RaBr_2$ bildet durchsichtige, schwach gelbliche Kristallnädelchen.

Tabelle 8 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaBr_2$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	2	9.69	0.0283	0.0290	+ 7	1 0 1
2	4	10.39	0.0325	0.0336	+11	0 2 0
3	6	11.11	0.0372	0.0374	+ 2	1 1 1
4	3	13.64	0.0556	0.0547	- 9	1 1 2
5	10	14.40	0.0618	0.0626	+ 8	1 2 1
6	5	15.93	0.0754	0.0751	- 3	1 0 3
7	3	16.82	0.0837	0.0835	- 2	1 1 3
8	4	17.73	0.0927	0.0927	0	2 0 0
9	3	18.28	0.0984	0.0985	+ 1	2 0 1
10	2	18.82	0.1041	0.1047	+ 6	1 3 1
11	3	19.33	0.1095	0.1087	- 8	1 2 3
12	2	19.99	0.1169	0.1158	-11	2 0 2
13	6	20.84	0.1266	0.1263	- 3	2 2 0
14	1	21.58	0.1353	0.1346	- 7	0 4 0
15	2	23.03	0.1531	0.1530	- 1	2 1 3
16	2	24.94	0.1778	0.1782	+ 4	2 2 3
17	5	25.93	0.1913	0.1912	- 1	1 3 4
18	1	26.59	0.2004	0.2010	+ 6	1 2 5
19	2	27.83	0.2179	0.2186	+ 7	2 2 4
20	1	28.50	0.2277	0.2273	- 4	2 4 0
21	2	29.42	0.2413	0.2413	0	0 2 6
22	2	29.84	0.2476	0.2479	+ 3	3 2 1
23	1	23.68	0.2604	0.2604	0	3 0 3
24	1	31.38	0.2712	0.2705	- 7	2 2 5
25	1	32.25	0.2847	0.2854	+ 7	1 5 3
26	1	32.70	0.2919	0.2911	- 8	0 1 7
27	1	33.18	0.2995	0.3004	+ 9	2 0 6
28	2	34.14	0.3149	0.3143	- 6	1 1 7

		$BaBr_2$ [65]
Symmetrie	orthorhombisch, $PbCl_2$-Typ	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	5.06	4.95
b (Å)	8.41	8.25
c (Å)	10.14	9.84
V ($Å^3$)	431.98	401.84
ρ (gcm^{-3}) ber.	5.93	4.91
ρ (gcm^{-3}) gem.	5.78 (Lit. 38-40)	
N	4	4

Wie in Abb. 17 und Tabelle 8 gezeigt, kristallisiert $RaBr_2$ isotyp mit $BaBr_2$ [65] im orthorhombischen System, Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pnma ($PbCl_2$-Typ).

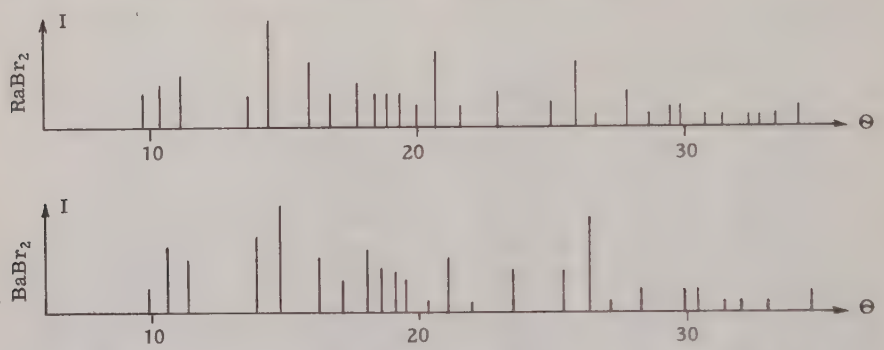

Abb. 17 Vergleich der Röntgendiagramme von wasserfreiem $RaBr_2$ [65] und wasserfreiem $BaBr_2$

Entwässerte man das $RaBr_2$-Präparat in der Röntgenkapillare 1 Stde. bei 200°C und erhitzte es anschließend 9 Stdn. auf 450°C im Argonstrom und schmolz sofort ab, so erhielt man ein Röntgendiagramm (vgl. Abb. 18 oben), das verschieden von dem des wasserfreien $RaBr_2$ war und sich tetragonal indizieren ließ (vgl. Tab. 9).

Eine gleiche Modifikation (vgl. Abb. 18 unten) wurde bei Vorversuchen am Bariumbromid gefunden, als man feuchtes $BaBr_2$ 5 Stdn. bei 145°C im elektrischen Ofen erhitzte. Die Bestimmung der Hydratwasser dieses Präparats nach der Methode von K. Fischer [66] ergab den Wert 0.5. Es handelte sich also wohl um $BaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$.

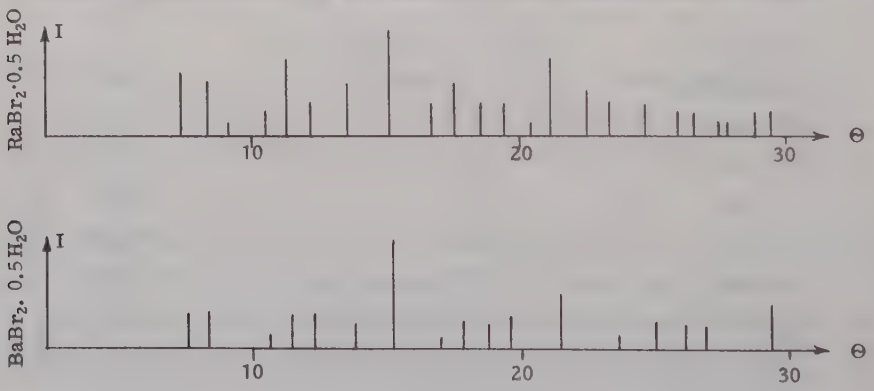

Abb. 18 Vergleich der Strichdiagramme von $RaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$ und $BaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$

Die Strukturanalogie und Intensitätsfolge von Bariumbromid-0.5-Hydrat mit der oben beschriebenen Ra-Verbindung läßt den Schluß zu, daß es sich bei dieser um das Radiumbromid-0.5-Hydrat handelt.

Tabelle 9 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	6	7.40	0.0166	0.0171	+5	2 0 0
				0.0175	+9	1 1 1
2	5	8.18	0.0203	0.0213	+10	2 1 0
3	1	9.17	0.0254	0.0261	+7	2 0 1
4	2	10.55	0.0335	0.0341	+6	2 2 0
5	7	11.85	0.0387	0.0382	-5	3 0 0
6	3	12.15	0.0443	0.0445	+2	1 1 2
7	5	13.60	0.0553	0.0554	+1	3 2 0
8	10	15.14	0.0682	0.0682	0	4 0 0
9	3	16.85	0.0840	0.0848	+8	4 2 0
10	6	17.58	0.0912	0.0914	+2	3 2 2
11	3	18.64	0.1022	0.1018	-4	4 2 2
12	3	19.44	0.1108	0.1103	-5	5 1 0
13	1	20.47	0.1223	0.1230	+7	5 2 0
14	7	21.24	0.1313	0.1320	+7	5 2 1
15	4	22.55	0.1470	0.1461	-9	5 1 2
16	3	23.40	0.1577	0.1570	-7	6 1 0
17	2	24.74	0.1751	0.1747	-4	5 4 0
18	2	25.93	0.1912	0.1917	+5	6 3 0
19	2	26.54	0.1997	0.1994	-3	3 2 4
20	1	27.45	0.2124	0.2131	+7	7 1 0, 5 5 0
21	1	27.73	0.2165	0.2173	+8	7 1 1, 5 5 1
22	2	28.71	0.2307	0.2302	-7	5 5 2
23	2	29.28	0.2392	0.2386	-6	6 4 2
24	2	31.52	0.2733	0.2727	-6	8 0 0
25	1	32.53	0.2892	0.2899	+7	6 4 4, 8 2 0
26	2	33.42	0.3032	0.3027	-6	6 4 3
27	2	34.83	0.3262	0.3258	-4	8 2 4

		$BaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$
Symmetrie	tetragonal	dto
Raumgruppe	?	?
a (Å)	11.81	
c (Å)	8.12	
V (Å^3)	1132.48	

3.4.1.4. Radiumjodid und Radiumjodid-0.5-Hydrat

Festes Radiumcarbonat zersetzte man mit wäßriger Jodwasserstoffsäure (aus 48proz. HJ verdünnt, p.a. Fa. Merck):

$$RaCO_3 + 2\,HJ \longrightarrow RaJ_2 + H_2O + CO_2$$

Nach dem Eindampfen dieser Lösung zur Trockne wurde das feste RaJ_2 in eine Röntgenkapillare aus Quarz eingefüllt, 5 Stdn. im Vakuumexsikkator über $Mg(ClO_4)_2$ vorgetrocknet, 1 Stde. bei 190°C im Argonstrom entwässert, dann 12 Stdn. bei 690°C im Argonstrom getempert und die Kapillare anschließend sofort abgeschmolzen. Wasserfreies RaJ_2 bildet durchsichtige, schwach gelbliche Kristalle.

Das wasserfreie RaJ_2 (vgl. Abb. 19 oben) kristallisiert isotyp mit BaJ_2 [67] (vgl. Abb. 19 unten) im orthorhombischen System (vgl. Tab. 10), Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pnma ($PbCl_2$-Typ).

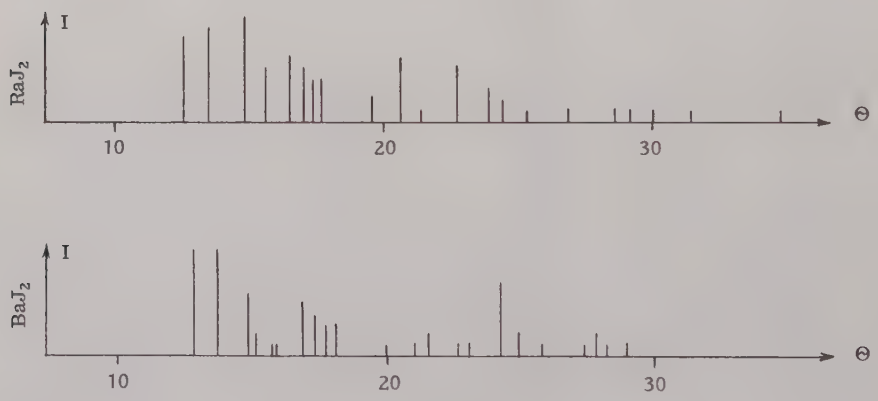

Abb. 19 Vergleich der Strichdiagramme von wasserfreiem RaJ_2 und BaJ_2 [67]

Tabelle 10 Auswertung der Pulveraufnahme von RaJ_2 (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	8	12.41	0.0462	0.0471	+ 9	1 1 2
2	9	13.40	0.0537	0.0531	- 6	1 2 1
3	10	14.86	0.0658	0.0650	- 8	1 0 3
4	4	15.56	0.0719	0.0720	+ 1	1 1 3
5	6	16.53	0.0810	0.0810	0	2 0 0
6	5	16.99	0.0854	0.0860	+ 6	2 0 1
7	4	17.34	0.0888	0.0881	- 7	1 3 1
8	4	17.75	0.0929	0.929	0	1 2 3
				0.0930	+ 1	2 1 1
9	2	19.55	0.1119	0.1118	- 1	0 4 0
10	6	20.66	0.1245	0.1258	+13	2 0 3
11	1	21.26	0.1315	0.1313	- 2	0 1 5
				0.1317	+ 2	0 4 2
12	5	22.68	0.1487	0.1489	+ 2	2 3 1
13	3	23.88	0.1638	0.1638	0	2 3 2
14	2	24.18	0.1677	0.1676	- 1	2 1 4
15	4	25.15	0.1806	0.1797	- 9	0 5 1
16	1	26.93	0.2052	0.2053	+ 1	2 0 5
17	1	28.72	0.2309	0.2300	- 9	3 2 2
18	2	29.15	0.2372	0.2376	+ 4	2 4 3
19	1	30.00	0.2500	0.2501	+ 1	3 3 1
20	2	31.49	0.2728	0.2724	- 4	2 4 4
21	2	34.95	0.3282	0.3288	+ 6	4 0 1

		BaJ_2 [67]
Symmetrie	orthorhombisch, $PbCl_2$-Typ	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	5.42	5.27
b (Å)	9.22	8.86
c (Å)	10.93	10.57
V ($Å^3$)	546.30	493.54
ρ (gcm^{-3})	5.83	5.26
N	4	4

Wird die RaJ_2-Probe in der Kapillare 1 Stde. bei 200°C, dann 6 Stdn. bei 450°C entwässert und sofort abgeschmolzen, so zeigt die anschließend vorgenommene Röntgenuntersuchung (vgl. Abb. 20 oben) eine tetragonale Struktur (vgl. Tab. 11). Sie ist verschieden von der des wasserfreien RaJ_2, jedoch analog zu der des $BaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$ und $RaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$ (vgl. Abb. 20 unten, eine Wiederholung von Abb. 18 oben); Zusammensetzung $RaJ_2 \cdot 0.5\,H_2O$.

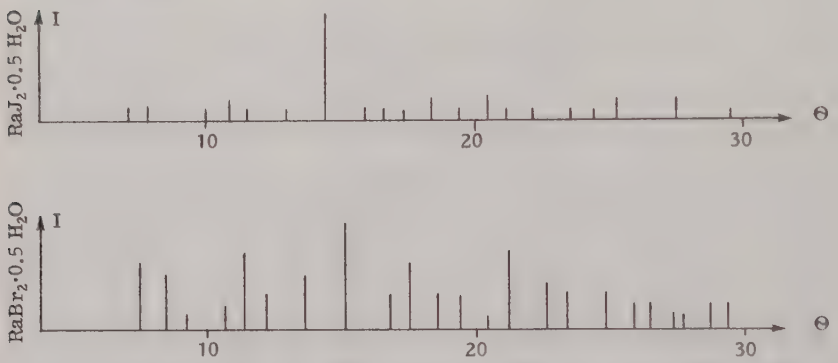

Abb. 20 Vergleich der Strichdiagramme von $RaJ_2 \cdot 0.5\,H_2O$ und $RaBr_2 \cdot 0.5\,H_2O$

Tabelle 11 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaJ_2 \cdot 0.5\,H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	1	7.04	0.0149	0.0154	+ 5	2 0 0
2	1	7.79	0.0183	0.0192	+ 9	2 1 0
3	1	9.94	0.0299	0.0307	+ 8	2 2 0
4	2	10.83	0.0353	0.0346	- 7	3 0 0
5	1	11.53	0.0400	0.0399	- 1	1 1 2
6	1	12.96	0.0503	0.0499	- 4	3 2 0
7	10	14.42	0.0620	0.0614	- 6	4 0 0
8	2	15.95	0.0755	0.0765	+10	4 2 0
				0.0763	+ 8	1 0 3
9	1	16.66	0.0822	0.0821	- 1	3 2 2
10	1	17.33	0.0887	0.0879	- 8	2 0 3
11	2	18.36	0.0992	0.0998	+ 6	5 1 0
12	1	19.49	0.1113	0.1113	0	5 2 0
13	2	20.41	0.1216	0.1228	+12	4 4 0
14	1	21.19	0.1302	0.1306	+ 4	5 3 0
15	1	22.22	0.1430	0.1421	- 9	6 1 0
				0.1435	+ 5	5 2 2
16	1	23.64	0.1608	0.1597	-11	2 2 4
				0.1617	+ 9	6 2 1
17	1	24.93	0.1706	0.1705	- 1	6 0 2
18	2	25.38	0.1837	0.1838	+ 1	5 2 3
19	2	27.57	0.2142	0.2145	+ 3	6 1 3
20	1	29.51	0.2426	0.2423	- 3	6 5 1
21	1	31.10	0.2668	0.2664	- 4	6 5 2
				0.2667	- 1	4 1 5
				0.2672	+ 4	6 0 4
22	1	32.17	0.2834	0.2842	+ 8	7 5 0
23	1	33.53	0.3051	0.3056	+ 5	2 0 6

		$BaJ_2 \cdot 0.5\,H_2O$
Symmetrie	tetragonal	dto
Raumgruppe	?	?
a (Å)	12.44	
c (Å)	8.59	
V (Å^3)	1329.33	

3.4.1.5. Radiumfluoberyllat

Zu einer heißen Lösung von $RaCl_2$ in 0.2n HCl fügte man tropfenweise eine heiße Lösung von K_2BeF_4 [68] (16 mg/ml) bis zu einem geringen Überschuß zu.

$$RaCl_2 + K_2BeF_4 \longrightarrow RaBeF_4 + 2\,KCl$$

$RaBeF_4$ fiel als weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Er wurde 1 Stde. in der Fällungslösung bei 80°C digeriert, noch heiß abzentrifugiert und 3mal mit kaltem Wasser gewaschen. Das Präparat trocknete man unter der IR-Lampe, temperte es 15 Stdn. bei 280°C und schmolz es in eine Röntgenkapillare ein.

Abb. 21 (oben) zeigt das Strichdiagramm des so erhaltenen $RaBeF_4$. $BaBeF_4$ [69] (vgl. Abb. 21 unten) kristallisiert in der gleichen orthorhombischen Raumgruppe, D_{2h}^{16}-Pnma, wie $BaSO_4$. $RaBeF_4$ ist ebenfalls damit isotyp (vgl. Tab. 12).

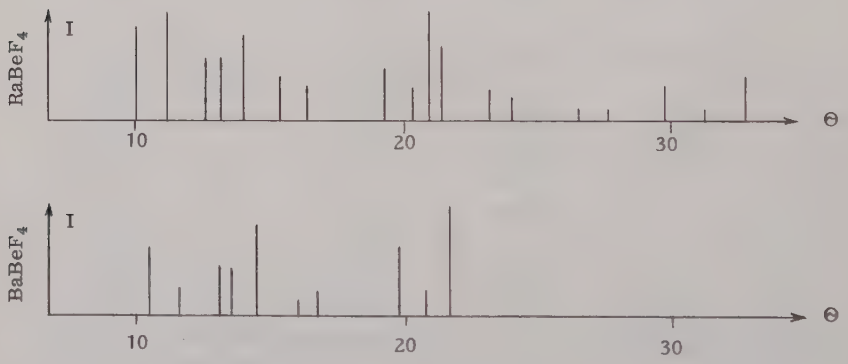

Abb. 21 Vergleich der Strichdiagramme von $RaBeF_4$ und $BaBeF_4$ [69]

Tabelle 12 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaBeF_4$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	9	10.17	0.0312	0.0314	+ 2	0 1 1
2	10	11.33	0.0386	0.0386	0	1 1 1
3	6	12.74	0.0487	0.0489	+ 2	2 1 0
4	6	13.24	0.0525	0.0519	- 6	1 0 2
5	8	14.09	0.0593	0.0601	+ 8	2 1 1
6	4	15.49	0.0713	0.0721	+ 8	1 1 2
7	3	16.49	0.0805	0.0809	+ 4	0 2 0
8	5	19.31	0.1094	0.1096	+ 2	2 2 0
9	3	20.41	0.1216	0.1208	- 8	2 2 1
10	10	21.06	0.1291	0.1295	+ 4	3 1 2
				0.1293	+ 2	2 0 3
11	7	21.41	0.1332	0.1328	- 4	1 2 2
12	3	23.27	0.1561	0.1567	+ 6	3 2 1
13	2	24.10	0.1667	0.1652	-15	3 0 3
14	1	26.53	0.1995	0.2003	+ 8	1 3 1
15	1	27.69	0.2159	0.2154	- 5	4 0 3
16	3	29.80	0.2470	0.2461	- 9	3 2 3
17	1	31.15	0.2676	0.2669	- 7	1 2 4
18	4	32.76	0.2928	0.2936	+ 8	4 0 4

		$BaBeF_4$ [69]
Symmetrie	orthorhombisch	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	9.10	8.89
b (Å)	5.42	5.311
c (Å)	7.29	7.032
V ($Å^3$)	359.87	332.01
ρ (gcm^{-3})	5.74	4.45
N	4	4

3.4.2. Chalkogenide

Die Chalkogenide des Radiums sind bislang nur sehr wenig untersucht. Wasserfreies Radiumoxid, RaO, ist in der Literatur nicht beschrieben. Von K. Horowitz und F. Paneth [70] wird ein Radiumhydroxid $Ra(OH)_2$ erwähnt. Über die Darstellung des Radiumsulfids, RaS, berichteten E. Ebler und W. Bender [71,72]. Diese Autoren stellten die letztgenannte Verbindung durch Reduktion des Radiumsulfats mit Calciumhydrid bzw. Calciumcarbid dar. Das Homologe des Sulfids, nämlich das Selenid, RaSe, war bislang unbekannt.

3.4.2.1. Das Problem des Radiumoxids und seiner Hydrate

Die Darstellung des Radiumoxids durch thermische Zersetzung des Carbonats oder Nitrats erwies sich im Verlaufe vieler Versuche als problematisch. Einmal bereitete die Wahl eines geeigneten Tiegelmaterials wegen der chemischen Aggressivität des Radiumoxids Schwierigkeiten, zum anderen ist Radiumoxid äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsspuren und Kohlendioxid in der Luft. Das Einfüllen von Radiumoxid nach der Herstellung in die Röntgenkapillare im Innern der Zersetzungsapparatur unter Ausschluß von Luft blieb experimentell undurchführbar. Das Radiumoxid haftete nämlich jedesmal nach der Darstellung an der Wand des jeweiligen Reaktionstiegels so fest, daß es nur mit Mühe davon wieder abgekratzt werden konnte. Es wurde daher Wert darauf gelegt, daß das Präparat unter möglichst wenig Luftzutritt schnell in eine vorher sorgfältig getrocknete, mit trockenem Argon gefüllte Röntgenkapillare aus Quarz überführt wurde.

Als Tiegelmaterial für die Zersetzung ist Iridium und Quarz ungeeignet, Eisen wenig geeignet. Mit Gefäßen aus Reinnickel [15] und Graphit konnten reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Gearbeitet wurde nach den folgenden Einzelverfahren:

a) 100-200 µg mehrfach umkristallisiertes Radiumnitrat (s.u.) wurde in einem Graphittiegelchen im Hochvakuum ($3\text{-}8 \cdot 10^{-6}$ Torr) zersetzt. Das Graphitgefäß war mit einer Tantalblechmanschette zur induktiven Beheizung eingefaßt. Man steigerte die Zersetzungstemperatur im Verlaufe von 1 Stde. langsam auf 1000°C, hielt sie dabei noch ¼ Stde. und ließ im Hochvakuum abkühlen. Die Apparatur (Abb. 23) wurde dann mit Argon geflutet, das in einem Trockenturm über Silicagel, Ätzkali und Phosphorpentoxid von Feuchtigkeitsspuren befreit wurde. Man überführte das

Reaktionsprodukt möglichst schnell in eine über Magnesiumperchlorat mehrere Stunden im Vakuumexsikkator vorgetrocknete, mit trockenem Argon gefüllte Quarzkapillare und schmolz ab.

b) Radiumcarbonat (s.u.) wurde im Graphittiegel (s.o.) im Hochvakuum ($4\text{-}9 \cdot 10^{-6}$ Torr) langsam auf 1230°C im Verlaufe von 1.5 Stdn. erhitzt. Die Weiterbehandlung des Zersetzungsprodukts erfolgte wie in Versuch a.

c) Gereinigtes Radiumnitrat wurde in einem Schiffchen aus Reinnickel [15] in einem schwachen, trockenen Argonstrom zersetzt. Die Temperatur steigerte man langsam bis 900°C, hielt sie dabei 1 Stde. lang und erhitzte zur Vermeidung von Peroxidbildung noch $^1/_2$ Stde. auf 1120°C. Das Präparat wurde wie bei Versuch a und b weiterbehandelt.

d) Radiumcarbonat erhitzte man in einem vorher entgasten Eisentiegel (vgl. Kapitel: Spezialgerätschaften) mit Induktionsheizung im Hochvakuum ($1\text{-}9 \cdot 10^{-6}$ Torr) bis 1210°C. Der Versuch wurde wie in Abschnitt a angegeben fortgeführt.

Die in den Abschnitten a, b, c, d erhaltenen Präparate wurden nach ihrer Darstellung in Quarzkapillaren eingefüllt, die vorher in einem Vakuumexsikkator über Magnesiumperchlorat getrocknet worden waren. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen waren sehr ähnlich, jedoch keineswegs befriedigend. Die Proben aus den nun folgenden Versuchen e, f und g, überführte man in Röntgenkapillaren, die wesentlich schärferen Trocknungsbedingungen unterworfen waren. Die Kapillaren wurden hier im Vakuumexsikkator (Ölpumpenvakuum) mindestens 5 Stdn. über Phosphorpentoxid getrocknet:

e) Gereinigtes, trockenes Radiumnitrat zersetzte man in einem zylindrischen Tiegelchen aus Reinnickel [15] (Induktionsheizung) im Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-1} Torr). Die Temperatur wurde während 1.5 Stdn. langsam auf 1040°C gesteigert und $^1/_2$ Stde. dabei gehalten. Man ließ im Ölpumpenvakuum abkühlen und flutete dann mit getrocknetem Argon. Das Reaktionsprodukt wurde möglichst schnell in eine mehrere Stunden lang über P_2O_5 getrocknete, mit trockenem Argon belüftete Quarzkapillare eingeschmolzen.

f) Den Versuch führte man wie im Abschnitt e beschrieben aus. Radiumnitrat wurde jedoch vor dem Versuch 1 Stde. bei 300°C vorgetrocknet, bei einer Maximaltemperatur von 1190°C zersetzt und noch heiß mit Argon geflutet.

g) In diesem Versuch, der wie im Abschnitt e durchgeführt wurde, trocknete man das Radiumnitrat 3 Stdn. bei 350°C vor dem Zersetzungsbeginn. Diese Probe wurde nun bis 1250°C erhitzt und noch heiß mit Argon geflutet.

Die Röntgenuntersuchung der Versuche a, b, c und d führte zu annähernd gleichen, jedoch nicht vollkommen identischen Ergebnissen. Ein gemeinsames Strichdiagramm (Abb. 22a) davon und dessen tetragonale Auswertung (Tab. 13) wird mit Vorbehalt wiedergegeben. Abb. 22b und Tab. 14 zeigen das Resultat der in Abschnitt e beschriebenen Zersetzung, Abb. 22c und Tab. 15 das Ergebnis der Versuche f und g, die praktisch zum gleichen Produkt führten.

Eine kritische Betrachtung der Arbeitsweisen a mit f läßt vermuten, daß das in Abb. 22a angegebene Diagramm wahrscheinlich einem hydratisierten Radiumoxid oder -Hydroxid zuzuschreiben ist. Bei der in Abschnitt e erhaltenen Phase (Abb. 22b), handelt es sich entweder um ein Radiumoxid-Carbonat oder um ein Radiumoxid-Hydrat, das aber eine andere Zusammensetzung besitzen muß, als das in den Versuchen a mit d vermutete. Das in Abb. 22b angegebene Röntgendiagramm läßt sich orthorhombisch indizieren (Tab. 14).

Das Zersetzungsprodukt aus f und g ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Hauptsache wasserfreies RaO. Die intensitätsstarken Hauptlinien des Röntgenfilms dieser Substanz (vgl. Abb. 22c und Tab. 15) lassen sich nämlich "kubisch-flächenzentriert" in der Raumgruppe O_h^4-Pn3m (Cu_2O-Typ) indizieren. Die wenigen intensitätsschwachen Röntgeninterferenzen stammen vermutlich von einer beginnenden Hydratisierung bzw. unvollständigen Zersetzung (vgl. Abb. 22b) oder von einer sich abzeichnenden Überstruktur bzw. zweiten Modifikation. Eine Indizierung des Röntgendiagramms mit Berücksichtigung aller Linien läßt sich hexagonal durchführen (vgl. Tab. 16). Zum Vergleich ist in Abb. 22d das Röntgendiagramm des kubisch-flächenzentrierten Bariumoxids [74] (Raumgruppe O_h^5-Fm3m) aufgeführt.

Tabelle 13 Auswertung der Pulveraufnahme der tetragonalen Phase von Abb. 22a

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	10.43	0.0328	0.0320	- 8	1 1 0
2	1	11.53	0.0400	0.0392	- 8	0 0 3
3	10	13.04	0.0509	0.0494	-15	1 1 2
4	1	13.59	0.0552	0.0592	0	1 0 3
5	10	14.64	0.0639	0.0640	+ 1	2 0 0
6	10	15.24	0.0691	0.0684	- 7	2 0 1
7	2	18.00	0.0955	0.0974	+19	2 1 2
8	7	18.68	0.1026	0.1032	+ 6	2 0 3
9	10	21.39	0.1330	0.1338	+ 8	2 0 4
10	4	23.69	0.1615	0.1615	0	3 0 2
11	2	24.18	0.1677	0.1673	- 4	2 2 3
12	1	25.83	0.1898	0.1890	- 8	1 1 6
13	7	27.07	0.2071	0.2080	+ 9	3 2 0

Symmetrie	**tetragonal**
Raumgruppe	?
a (Å)	6.09
c (Å)	11.67
V (A^3)	432.82

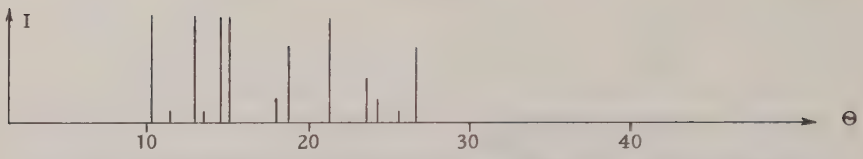

Abb. 22a Röntgendiagramm des Zersetzungsproduktes aus den Versuchen a, b, c und d (vermutlich hydratisiertes RaO)

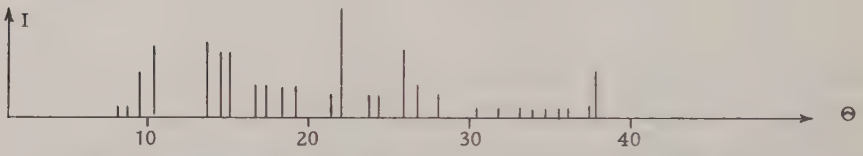

Abb. 22b Röntgendiagramm des Zersetzungsproduktes aus Versuch e (orthorhombische Phase eines $RaO \cdot x\ H_2O$ oder $RaO \cdot x\ RaCO_3$)

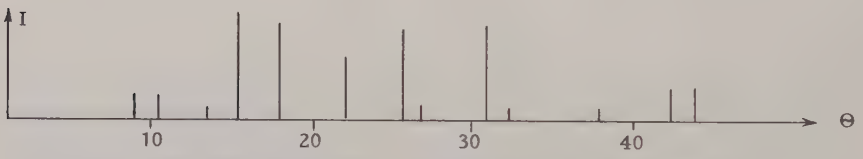

Abb. 22c Röntgendiagramm des Zersetzungsproduktes aus Versuch f (vermutlich kubische oder pseudokubische Form von RaO)

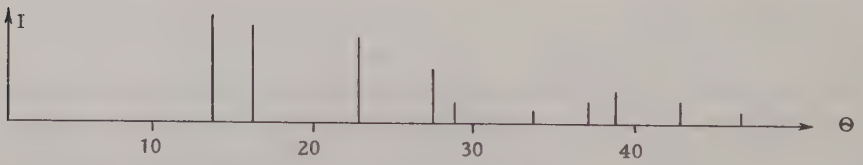

Abb. 22d Röntgendiagramm des kubischen BaO [74]

Tabelle 14 Auswertung der Pulveraufnahme

der orthorhombischen Phase aus Abb. 22b

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	1	8.27	0.0206	0.0203	- 3	1 0 1
2	1	8.72	0.0230	0.0226	- 4	1 1 0
3	4	9.42	0.0268	0.0270	+ 2	1 1 1
4	7	10.46	0.0330	0.0337	+ 7	1 0 2
5	7	13.74	0.0564	0.0559	- 5	1 0 3
6	6	14.59	0.0634	0.0638	+ 4	2 0 0
7	6	15.24	0.0691	0.0682	0	2 0 1
8	3	16.74	0.0830	0.0828	- 2	1 2 3
9	3	17.60	0.0914	0.0907	- 7	2 2 0
10	3	18.51	0.1008	0.1005	- 3	0 3 3
11	3	19.46	0.1110	0.1105	- 5	2 1 3
12	2	21.41	0.1332	0.1336	+ 4	2 0 4
13	10	22.11	0.1416	0.1415	- 1	2 1 4
14	2	23.75	0.1622	0.1617	- 5	2 2 4
15	2	24.43	0.1711	0.1713	+ 2	2 4 0
16	6	25.83	0.1898	0.1891	- 7	2 4 2
17	3	26.74	0.2025	0.2017	- 8	2 2 5
18	2	28.19	0.2232	0.2236	+ 4	2 0 6
19	1	30.59	0.2590	0.2604	+14	1 2 7
20	1	31.80	0.2777	0.2781	+ 4	0 3 7
21	1	33.12	0.2985	0.2978	- 7	1 6 4
22	1	33.92	0.3114	0.3115	+ 1	3 5 0
23	1	34.92	0.3277	0.3270	- 7	1 6 4
24	1	35.62	0.3402	0.3410	+ 8	1 4 7
25	1	36.21	0.3490	0.3496	+ 6	1 7 1
26	1	37.47	0.3701	0.3688	-13	1 6 5
27	4	37.91	0.3775	0.3767	- 8	2 6 4

Symmetrie	orthorhombisch
Raumgruppe	?
a (Å)	6.11
b (Å)	9.40
c (Å)	11.57
V (Å^3)	664.47

Tabelle 15 Auswertung der Pulveraufnahme von kubischem oder pseudokubischem RaO(?)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	2	9.10	0.0250	0.0241	- 9	0 0 1
2	2	10.54	0.0334			*)
3	1	13.80	0.0569			*)
4	10	15.62	0.0725	0.0723	- 2	1 1 1
5	9	18.09	0.0964	0.0964	0	2 0 0
6	6	22.28	0.1438	0.1447	+ 9	2 1 1
7	7	25.98	0.1918	0.1929	+11	2 2 0
8	1	27.01	0.2063			*)
9	8	31.02	0.2656	0.2652	- 4	3 1 1
10	1	32.49	0.2894	0.2893	+ 9	2 2 2
11	1	37.91	0.3775			*)
12	4	42.64	0.4588	0.4581	- 7	3 3 1
13	4	43.94	0.4815	0.4822	+ 7	4 2 0

Symmetrie	"kubisch" (Cu_2O-Typ)
Raumgruppe	(O_h^4-Pn3m)
a (Å)	4.965
V (Å^3)	122.38
ρ (gcm^{-3})	6.57 ?
N	2 ? (analog Cu_2O)

*) Unter der Annahme eines Cu_2O-Gitters nicht indizierbare Linien niederer Intensität

Tabelle 16 Auswertung der Pulveraufnahme von pseudokubischem RaO; hexagonal indiziert unter Berücksichtigung aller Linien des Diagramms

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	2	9.10	0.0250	0.0243	- 7	1 0 1
2	2	10.54	0.0334	0.0335	+ 1	0 0 2
3	1	13.80	0.0569	0.0562	- 7	1 1 1
4	10	15.62	0.0725	0.0722	- 3	2 0 1
5	9	18.09	0.0964	0.0973	+ 9	2 0 2
6	6	22.28	0.1438	0.1435	- 3	3 0 0
7	7	25.98	0.1918	0.1913	- 5	2 2 0
8	1	27.01	0.2063	0.2072	+ 9	3 1 0
9	8	31.02	0.2656	0.2666	+10	2 2 3
10	1	32.49	0.2884	0.2885	+ 1	4 0 2
11	1	37.91	0.3775	0.3782	+ 7	3 2 3
12	3	42.64	0.4588	0.4579	- 9	1 1 7
13	3	43.94	0.4815	0.4798	-17	4 2 2

Symmetrie	hexagonal
Raumgruppe	?
a (A)	7.05
c (A)	8.43
V (A^3)	362.75

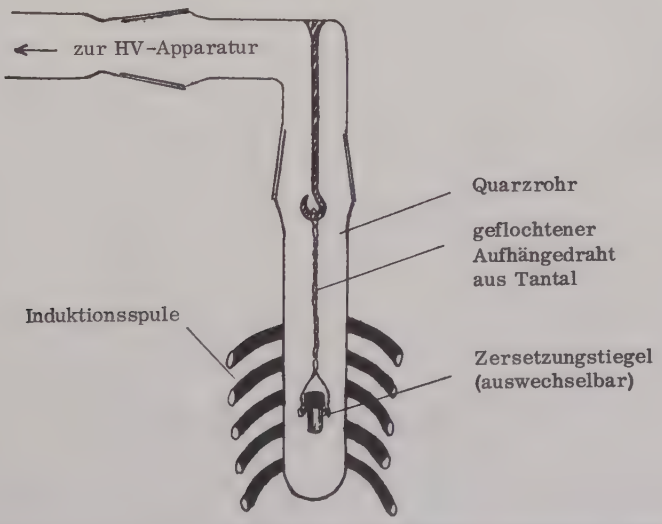

Abb. 23 Zersetzungsapparatur zur Darstellung von Radiumoxid, -sulfid und -selenid

3.4.2.2. Radiumsulfid

$$RaSO_4 + 2\,C \xrightarrow[990^0C]{HV} RaS + 2\,CO_2$$

Ca. 100 µg Radiumsulfat wurden ½ Stde. bei 350°C getrocknet und mit Kohlenstoff (fein zerriebene Aktivkohle, p.a. Fa. Merck) im Überschuß innig vermengt. Das Gemisch wurde nun in einen Iridiumtiegel (vgl. Kapitel Spezialgerätschaften) überführt und mit Induktionsheizung im Hochvakuum ($2\text{-}9 \cdot 10^{-6}$ Torr) im Verlaufe von 1.5 Stdn. bis auf 990°C aufgeheizt. Die Apparatur (Abb. 23) wurde nach Abkühlen mit getrocknetem Argon geflutet und das Reaktionsprodukt schnell in eine über $Mg(ClO_4)_2$ im Vakuumexsikkator getrocknete, mit trockenem Argon gefüllte Quarzkapillare eingeschmolzen.

Das Ergebnis der Röntgenuntersuchung wird in Abb. 24 und Tab. 17 aufgeführt. Abb. 25 zeigt zum Vergleich das Strichdiagramm des Bariumsulfids [75]. Radiumsulfid kristallisiert isotyp mit Calcium-, Strontium- und Bariumsulfid kubisch-flächenzentriert in der Raumgruppe O_h^5-Fm3m (NaCl-Typ). Zwei der drei Fremdlinien stammen von Iridium-Metall, eine Linie ließ sich bisher noch nicht deuten.

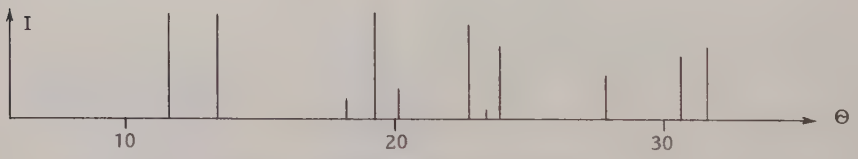

Abb. 24 Strichdiagramm des RaS

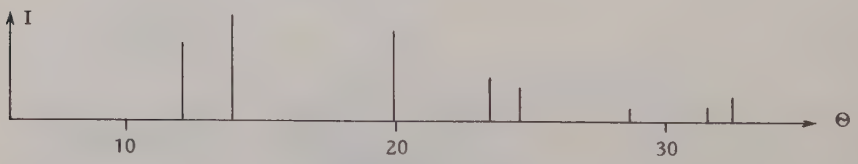

Abb. 25 Strichdiagramm des BaS [75]

Tabelle 17 Auswertung der Pulveraufnahme von RaS (kubisch-flächenzentriert)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	11.61	0.0405	0.0412	+ 7	1 1 1
2	10	13.51	0.546	0.0550	+ 4	2 0 0
3	2	18.25	0.0981	Fremdlinie		
4	10	19.26	0.1088	0.1099	+11	2 2 0
5	3	20.32	0.1206	0.1209	+ 3	1 1 1 (Ir)
6	9	22.87	0.1510	0.1511	+ 1	3 1 1
7	1	23.60	0.1603	0.1612	+ 9	2 0 0 (Ir)
8	7	23.97	0.1650	0.1650	0	2 2 2
9	3	27.99	0.2202	0.2200	- 2	4 0 0
10	6	30.73	0.2612	0.2612	0	3 3 1
11	7	31.67	0.2756	0.2750	- 6	4 2 0
12	2	35.03	0.3295	0.3299	+ 4	4 2 2
13	1	37.54	0.3713	0.3711	- 2	5 1 1
14	1	41.61	0.4410	0.4399	-11	4 4 0
15	1	43.91	0.4810	0.4811	+ 1	5 3 1
16	1	44.66	0.4941	0.4948	+ 7	6 0 0
17	1	47.91	0.5507	0.5498	- 9	6 2 0
18	1	50.16	0.5896	0.5911	+15	5 3 3
19	1	51.10	0.6057	0.6048	- 9	6 2 2
20	1	54.28	0.6592	0.6598	+ 6	4 4 4
21	1	56.89	0.7016	0.7010	- 6	7 1 1
22	1	57.82	0.7164	0.74048	-16	6 4 0

		BaS [75]
Symmetrie	kub.-flächenzentr., NaCl-Typ	dto
Raumgruppe	O_h^5-Fm3m	dto
a (Å)	6.575	6.386
V (Å^3)	284.27	260.43
ρ (gcm^{-3})	6.03	4.32
N	4	4

3.4.2.3. Radiumselenid

$$RaSeO_4 + 2\,C \xrightarrow[950^0C]{HV} RaSe + 2\,CO_2$$

30 µg Radiumselenat trocknete man ½ Stde. bei 250°C, versetzte es mit Kohlenstoff (fein zerriebene Aktivkohle, p.a. Fa. Merck) im Überschuß und erhitzte das Reduktionsgemisch während 1.5 Stdn. im Hochvakuum ($2\text{-}9 \cdot 10^{-6}$ Torr) langsam bis 950°C mit Induktionsheizung. Als Gefäß diente wiederum ein Iridiumtiegel, wie er bei der Darstellung des Radiumsulfids verwendet wurde (vgl. auch Kapitel Spezialgerätschaften). Man ließ im Hochvakuum abkühlen und flutete die Apparatur mit trockenem Argon. Die Substanz wurde anschließend in eine, im Vakuumexsikkator über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknete und mit trockenem Argon geflutete Kapillare eingefüllt und sofort abgeschmolzen.

Das Röntgendiagramm (vgl. Abb. 26) zeigt, daß Radiumselenid isotyp mit Calcium-, Strontium- und Bariumselenid kubisch-flächenzentriert in der Raumgruppe O_h^5-Fm3m kristallisiert (NaCl-Typ). Das Strichdiagramm des Bariumselenids [76] ist zum Vergleich in Abb. 27 aufgezeichnet. Die Auswertung der Pulveraufnahme des Radiumselenids, wie es nach der oben angegebenen Versuchsbeschreibung erhalten wurde, ist in Tab. 18 angegeben.

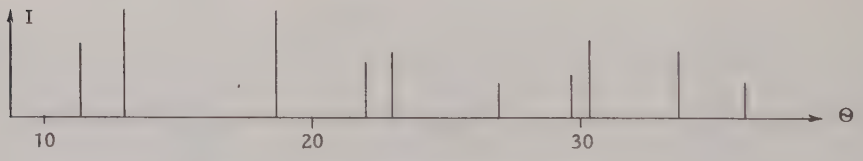

Abb. 26 Röntgendiagramm des RaSe

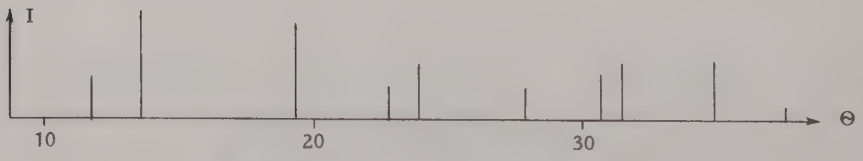

Abb. 27 Röntgendiagramm des BaSe [76]

Tabelle 18 Auswertung der Pulveraufnahme von RaSe (kubisch-flächenzentriert)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	7	11.24	0.0380	0.0385	+ 5	1 1 1
2	10	12.97	0.0505	0.0514	+ 9	2 0 0
3	9	19.69	0.1027	0.1027	0	2 2 0
4	5	21.98	0.1401	0.1413	+12	3 1 1
5	6	23.12	0.1542	0.1541	- 1	2 2 2
6	3	26.90	0.2047	0.2055	+ 8	4 0 0
7	4	29.60	0.2440	0.2440	0	3 3 1
8	7	30.41	0.2562	0.2569	+ 7	4 2 0
9	6	33.74	0.3083	0.3082	- 1	4 2 2
10	3	36.03	0.3460	0.3468	+ 8	5 1 1
11	1	39.91	0.4117	0.4110	- 7	4 4 0
12	1	42.10	0.4495	0.4495	0	5 3 1
13	2	42.89	0.4632	0.4623	- 9	6 0 0
14	1	45.78	0.5136	0.5137	+ 1	6 2 0
15	1	48.85	0.5670	0.5651	-19	6 2 2
16	1	54.86	0.6687	0.6678	- 9	6 4 0
17	2	58.10	0.7208	0.7192	-16	6 4 2

		BaSe [76]
Symmetrie	kub.-flächenzentr., NaCl-Typ	dto
Raumgruppe	O_h^5-Fm3m	dto
a (Å)	6.80	6.59
V (Å^3)	314.78	286.13
ρ (gcm^{-3})	6.43	5.02
N	4	4

3.4.3. Verbindungen vom Typ $RaXO_4$

Einige der Salze vom Typ $RaXO_4$ besitzen eine größere technische Bedeutung. Radiumsulfat, $RaSO_4$, spielt eine Rolle bei der Trennung und Anreicherung des Radiums aus Erzen. In reinem Zustand findet es Anwendung in medizinischen Applikatoren. M. Curie [77] erwähnte es kurz, ausführlicher berichteten darüber L. Kolowrat [78] und O. Hönigschmid [79]. Das Selenat, $RaSeO_4$, wurde von E. Merck und W. Eichholz [80] sowie von O. Kausch [81] beschrieben. Große Bedeutung hat in den letzten Jahren das Chromat $RaCrO_4$ erlangt, das bereits 1914 von K. Horowitz und F. Paneth [70] erhalten worden war. Es findet Verwendung bei der großtechnischen Ra/Ba-Trennung, die in ihren Grundzügen auf Arbeiten von L.M. Henderson und F.C. Kracek [82], B.A. Nikitin [83], M.S. Merkulova [84] und O. Hahn [85] zurückgeht und in großem Maßstab vom Mound Laboratory der Monsanto Research Corporation betrieben wird [86-92]. Die beiden Homologen des Chromats, nämlich das Molybdat, $RaMoO_4$, sowie das Wolframat, $RaWO_4$, waren bislang unbekannt.

3.4.3.1. Radiumsulfat

$$RaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow RaSO_4 + 2\,HCl$$

Zu einer $RaCl_2$-Lösung (Stammlösung, auf 0.2n HCl eingestellt) wurde 0.15n H_2SO_4 gegeben. Das als weißer, feinkristalliner Niederschlag ausfallende $RaSO_4$ zentrifugierte man ab und wusch es mit destilliertem Wasser aus. Das Präparat wurde anschließend unter der IR-Lampe getrocknet, 3.5 Stdn. bei 620°C getempert und in eine Röntgenkapillare eingeschmolzen.

Abb. 28 gibt das Röntgendiagramm des Radiumsulfats wieder, Tab. 19 dessen Auswertung. Radiumsulfat kristallisiert isotyp mit Bariumsulfat [93] (vgl. Abb. 29) orthorhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pnma (Baryt-Typ).

Tabelle 19 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaSO_4$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	3	9.71	0.0285	0.0283	- 2	2 0 0
2	3	10.03	0.0304	0.0305	+ 1	0 1 1
3	7	11.74	0.0373	0.0375	+ 2	1 1 1
4	5	12.57	0.0474	0.0476	+ 2	2 1 0
5	5	13.14	0.0517	0.0517	0	1 0 2
6	8	14.04	0.0589	0.0588	- 1	2 1 1
7	4	15.45	0.0709	0.0710	+ 1	1 1 2
8	4	16.06	0.0765	0.0773	+ 8	0 2 0
9	1	17.71	0.0925	0.0922	- 3	2 1 2
10	3	19.13	0.1074	0.1074	0	1 0 3
11	4	19.93	0.1162	0.1167	+ 5	2 2 1
12	10	20.87	0.1269	0.1267	- 2	1 1 3
				0.1276	+ 7	3 1 2
13	4	21.38	0.1329	0.1326	- 3	4 1 0
14	2	22.93	0.1518	0.1521	+ 3	3 2 1
15	3	23.92	0.1644	0.1641	- 3	3 0 3
16	3	25.46	0.1844	0.1850	+ 6	0 3 1
17	1	25.99	0.1921	0.1921	0	1 3 1
18	2	26.70	0.2019	0.2017	- 2	4 2 1
				0.2022	+ 3	2 3 0
19	2	26.91	0.2048	0.2048	0	1 1 4
20	1	27.49	0.2131	0.2133	+ 2	2 3 1
21	1	28.35	0.2256	0.2256	0	1 3 2
22	5	29.42	0.2413	0.2413	0	3 2 3
23	1	30.83	0.2626	0.2628	+ 2	1 2 4

		$BaSO_4$ [93]
Symmetrie	orthorhombisch, Baryt-Typ	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	9.162	8.878
b (Å)	5.546	5.450
c (Å)	7.301	7.152
V (A^3)	370.98	346.05
ρ (gcm^{-3})	5.77	4.48
N	4	4

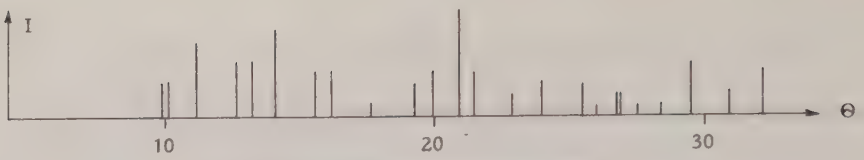

Abb. 28 Strichdiagramm von $RaSO_4$

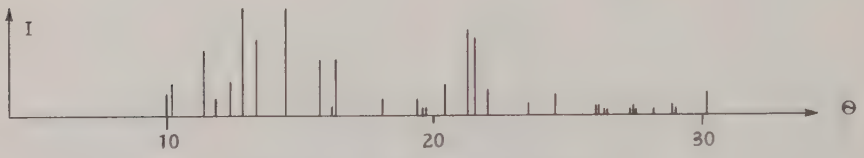

Abb. 29 Strichdiagramm von $BaSO_4$ [93]

3.4.3.2. Radiumselenat

$$RaCl_2 + H_2SeO_4 \longrightarrow RaSeO_4 + 2\,HCl$$

Bei Zugabe eines geringen Überschusses einer 23proz. Lösung von H_2SeO_4 (verdünnt aus konz. H_2SeO_4, rein, Fa. Merck) zu einer $RaCl_2$-Lösung in 0.2n HCl fiel $RaSeO_4$ weiß, kristallin aus. Man wusch die Substanz, trocknete unter der IR-Lampe, temperte 17 Stdn. bei 300°C und schmolz das Präparat in eine Röntgenkapillare ein.

$RaSeO_4$ (Abb. 30) ist isotyp mit $BaSeO_4$ [94] und kristallisiert im orthorhombischen System der Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pnma (vgl. Tab. 20). Detaillierte Pulverdaten vom $BaSeO_4$ konnten jedoch in der Literatur nicht gefunden werden. Zum Vergleich ist in Abb. 31 daher das Röntgendiagramm des $RaSO_4$ (orthorhombisch, D_{2h}^{16}-Pnma) abermals aufgeführt.

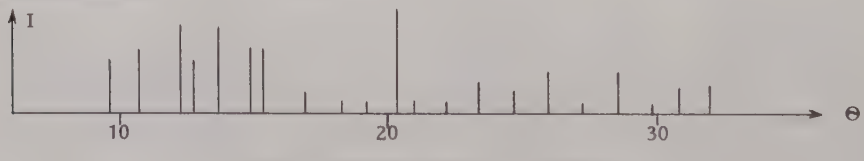

Abb. 30 Strichdiagramm von $RaSeO_4$

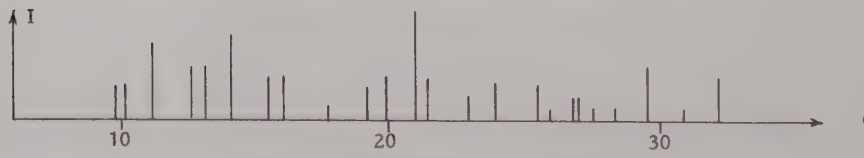

Abb. 31 Strichdiagramm von $RaSO_4$

Tabelle 20 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaSeO_4$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	5	9.62	0.0279	0.0274	- 5	2 0 0
				0.0283	+ 4	0 1 1
2	6	10.73	0.0347	0.0352	+ 5	1 1 1
3	8	12.28	0.0452	0.0451	- 1	2 1 0
4	5	12.84	0.0494	0.0492	- 2	1 0 2
5	8	13.65	0.0557	0.0557	0	2 1 1
6	6	14.89	0.0661	0.0669	+ 8	1 1 2
7	6	15.39	0.0704	0.0710	+ 6	0 2 0
8	2	17.09	0.0864	0.0874	+10	2 1 2
9	1	18.29	0.0985	0.0984	- 1	2 2 0
10	1	19.21	0.1083	0.1090	+ 7	2 2 1
11	10	20.36	0.1210	0.1198	-12	1 1 2
				0.1217	+ 7	3 2 1
12	1	20.97	0.1281	0.1275	- 6	4 1 0
13	1	22.21	0.1429	0.1433	+ 4	3 2 1
14	3	23.37	0.1574	0.1569	- 5	3 0 3
15	2	24.73	0.1750	0.1746	- 4	3 1 3
16	4	26.08	0.1933	0.1936	+ 3	2 2 3
				0.1937	+ 4	1 1 4
17	1	27.29	0.2103	0.2089	-14	1 3 2
18	4	28.64	0.2297	0.2294	- 3	2 3 2
19	1	29.90	0.2485	0.2485	0	3 1 4
20	2	30.90	0.2637	0.2637	0	3 3 2
21	2	32.05	0.2816	0.1811	- 5	5 0 1

		$BaSeO_4$ [94]
Symmetrie	orthorhombisch	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	9.31	8.94
b (Å)	5.79	5.69
c (Å)	7.49	7.40
V (Å^3)	403.93	376.52
ρ (gcm^{-3})	6.07	4.94
N	4	4

3.4.3.3. Radiumchromat

$$RaCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow RaCrO_4 + 2\,KCl$$

Zu einer neutralen $RaCl_2$-Lösung fügte man einen Überschuß einer Lösung von K_2CrO_4 (2.0 mg/ml). Der ausfallende, hellgelbe Niederschlag wurde dreimal mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann 1.5 Stdn. bei 150°C getrocknet und 5.5 Stdn. bei 420°C getempert. Nach dem Abkühlen füllte man das $RaCrO_4$ in eine Röntgenkapillare und schmolz ab.

Die Röntgenuntersuchung (vgl. Abb. 32) zeigt, daß $RaCrO_4$ isotyp mit $BaCrO_4$ [94] (vgl. Abb. 33) ein orthorhombisches System, Raumgruppe D_{2h}^{16}-Pnma (vgl. Tab. 21) bildet.

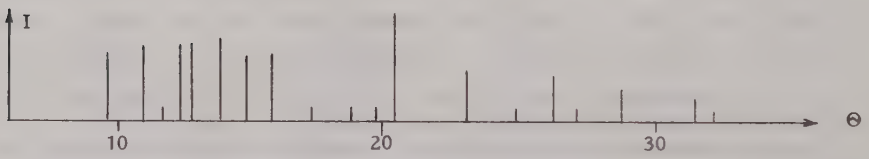

Abb. 32 Röntgendiagramm von $RaCrO_4$

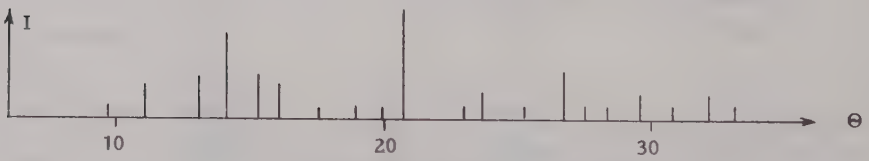

Abb. 33 Röntgendiagramm von $BaCrO_4$ [94]

Tabelle 21 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaCrO_4$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	6	9.79	0.0289	0.0292	+ 3	0 1 1
2	7	10.96	0.0362	0.0361	- 1	1 1 1
3	1	11.68	0.0410	0.0416	+ 6	0 0 2
4	7	12.33	0.0456	0.0463	+ 7	2 1 0
5	7	12.83	0.0493	0.0485	- 8	1 0 2
6	7	13.71	0.0562	0.0567	+ 5	2 1 1
7	6	14.94	0.0665	0.0673	+ 8	1 1 2
8	6	15.91	0.0752	0.0752	0	0 2 0
9	1	17.32	0.0886	0.0879	- 7	2 1 2
10	1	18.67	0.1025	0.1026	+ 1	2 2 0
11	1	19.70	0.1136	0.1130	- 6	2 2 1
12	10	20.42	0.1217	0.1222	+ 5	3 1 2
13	4	23.16	0.1547	0.1554	+ 7	3 0 3
14	1	24.90	0.1773	0.1786	+13	3 2 2
15	4	26.30	0.1963	0.1955	- 8	4 2 1
				0.1966	+ 3	2 3 0
16	1	27.11	0.2076	0.2070	- 6	2 3 1
17	3	28.30	0.2321	0.2321	0	5 1 2
18	2	31.52	0.2733	0.2725	- 8	3 3 2

		$BaCrO_4$ [94]
Symmetrie	orthorhombisch	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	dto
a (Å)	9.30	9.13
b (Å)	5.62	5.55
c (Å)	7.56	7.34
V ($Å^3$)	395.40	371.93
ρ (gcm^{-3})	5.74	4.52
N	4	4

3.4.3.4. Radiummolybdat

$$RaCl_2 + Na_2MoO_4 \xrightarrow[80^0C]{p_H = 8} RaMoO_4 + 2\,NaCl$$

Eine heiße, neutrale $RaCl_2$-Lösung versetzte man mit einem geringen Überschuß einer heißen, mit NaOH auf $p_H = 8$ eingestellten Na_2MoO_4-Lösung (7.6 mg Na_2MoO_4, p.a. Merck je ml Lösung). Es fiel sofort ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde dann 1 Stde. unter der IR-Lampe auf ca. 80^0C gehalten. Anschließend zentrifugierte man die Festsubstanz noch heiß ab und digerierte sie dreimal mit heißem Wasser. Sodann wurde das Präparat 1 Stde. unter der IR-Lampe getrocknet, 1.5 Stdn. im Ofen auf 150^0C gehalten, zum Schluß 5 Stdn. bei 830^0C getempert und schließlich in eine Röntgenkapillare eingeschmolzen.

In Abb. 34 ist das Röntgendiagramm des so erhaltenen $RaMoO_4$, in Abb. 35 zum Vergleich das des $BaMoO_4$ [95] aufgeführt. Radiummolybdat kristallisiert wie Bariummolybdat tetragonal in der Raumgruppe C^6_{4h}-$I4_1/a$ (Powellit-Typ) (vgl. Tab. 22).

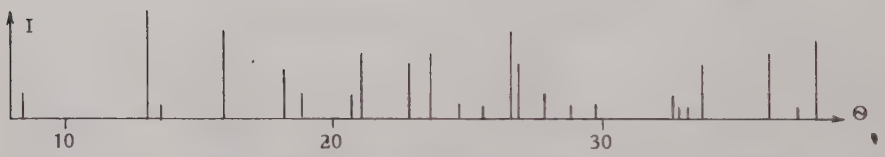

Abb. 34 Röntgendiagramm von $RaMoO_4$

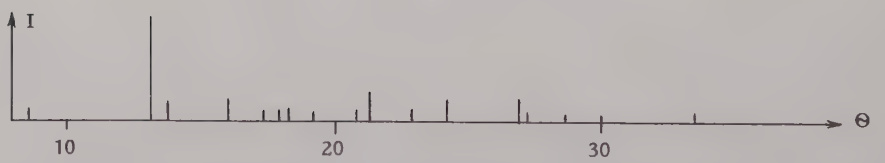

Abb. 35 Röntgendiagramm von $BaMoO_4$ [95]

Tabelle 22 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaMoO_4$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	2	8.37	0.0211	0.0220	+ 9	1 0 1
2	10	13.08	0.0511	0.0509	- 2	1 1 2
3	1	13.58	0.0551	0.0543	- 8	0 0 4
4	3	15.84	0.0745	0.0746	+ 1	2 0 0
5	4	18.12	0.0967	0.0960	- 7	2 1 1
6	2	18.69	0.1027	0.1034	+ 7	1 0 5
7	2	20.61	0.1239	0.1237	- 2	2 1 3
8	6	21.09	0.1295	0.1289	- 6	2 0 4
9	5	22.67	0.1485	0.1491	+ 6	2 2 0
10	6	23.55	0.1597	0.1595	- 2	1 1 6
11	1	24.56	0.1728	0.1712	-16	3 0 1
12	1	25.49	0.1852	0.1849	- 3	1 0 7
13	8	26.57	0.2001	0.2000	- 1	3 1 2
14	5	26.78	0.2030	0.2034	+ 4	2 2 4
15	2	27.77	0.2172	0.2172	0	0 0 8
16	1	29.74	0.2461	0.2457	- 4	3 2 1
17	2	32.66	0.2913	0.2918	+ 5	2 0 8
18	1	32.82	0.2937	0.2935	- 2	1 0 9
19	1	33.18	0.2995	0.2982	-13	4 0 0
20	5	33.74	0.3085	0.3086	+ 1	3 1 6
21	6	36.21	0.3490	0.3491	+ 1	3 3 2
22	1	37.23	0.3660	0.3663	+ 3	2 2 8
23	7	37.91	0.3775	0.3767	- 8	1 1 10
24	6	40.86	0.4280	0.4271	+ 9	4 2 4

		$BaMoO_4$ [95]
Symmetrie	tetragonal, Powellit-Typ	dto
Raumgruppe	C^6_{4h}-$I4_1/a$	dto
a (Å)	5.65	5.5802
c (Å)	13.23	12.821
V ($Å^3$)	421.80	399.23
ϱ (gcm^{-3})	6.08	5.54
N	4	4

3.4.3.5. Radiumwolframat

$$RaCl_2 + Na_2WO_4 \xrightarrow[p_H = 7]{H_2O} RaWO_4 + 2\,NaCl$$

Bei Zugabe eines geringen Überschusses einer heißen Na_2WO_4-Lösung (5.4 mg/ml, p.a. Fa. Merck) zu heißer, neutraler $RaCl_2$-Lösung fiel sofort ein flockiger, gelbstichiger Niederschlag aus. Er wurde 1 Stde. in der Mutterlauge bei ca. 80°C digeriert, noch heiß abzentrifugiert und dreimal mit warmem Wasser ausgewaschen. Die nunmehr weiße, amorphe Substanz trocknete man 1 Stde. unter der IR-Lampe, temperte 12 Stdn. bei 890°C und schmolz sie anschließend in eine Röntgenkapillare ein.

Abb. 36 zeigt das Strichdiagramm des so erhaltenen Radiumwolframats, Tab. 23 dessen Auswertung. Zum Vergleich ist in Abb. 37 das Röntgendiagramm des Bariumwolframats [96] aufgezeichnet. Radiumwolframat kristallisiert isotyp mit Calcium-, Strontium- und Bariumwolframat tetragonal in der Raumgruppe C_{4h}^6-$I4_1/a$ (Scheelit- bzw. Powellit-Typ). Eine Linie des Röntgendiagramms (Nr. 3) ließ sich nicht ausdeuten (Fremdlinie).

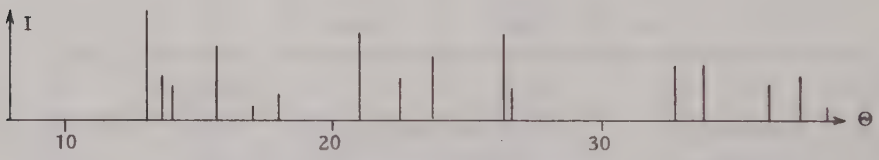

Abb. 36 Strichdiagramm von $RaWO_4$

Abb. 37 Strichdiagramm von $BaWO_4$ [96]

Tabelle 23 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaWO_4$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	13.01	0.0507	0.0506	- 1	1 1 2
2	4	13.57	0.0551	0.05556	+ 5	0 0 4
3	3	14.08	0.0592	Fremdlinie		
4	7	15.64	0.0727	0.0735	+ 8	2 0 0
5	1	17.08	0.0863	0.0874	+11	2 0 2
6	2	17.98	0.0953	0.0953	0	2 1 1
7	8	21.08	0.1294	0.1291	- 3	2 0 4
8	4	22.53	0.1468	0.1470	+ 2	2 2 0
9	6	23.70	0.1616	0.1618	+ 2	1 1 6
10	8	26.41	0.1978	0.1976	- 2	3 1 2
11	3	26.79	0.2032	0.2026	- 6	2 2 4
12	5	32.79	0.2931	0.2939	+ 8	4 0 0
13	5	33.79	0.3093	0.3088	- 5	3 1 6
14	3	36.24	0.3495	0.3495	0	4 0 4
15	4	37.42	0.3692	0.3693	+ 1	2 2 8
16	1	38.31	0.3843	0.3841	- 2	11 10
17	4	40.62	0.4238	0.4230	- 8	4 2 4

		$BaWO_4$ [96]
Symmetrie	tetragonal, Powellit-Typ	dto
Raumgruppe	C_{4h}^6-$I4_1/a$	dto
a (Å)	5.69	5.61
c (Å)	13.09	12.720
V (Å^3)	423.41	400.81
ρ (gcm^{-3})	7.43	6.38
N	4	4

3.4.4. Verschiedene andere Radiumsalze

Radiumcarbonat, $RaCO_3$, wurde erstmals von M. Curie [6-7] in der Literatur beschrieben. M.L. Salutsky [98,99] stellte es in neuerer Zeit im Gramm-Maßstab durch Fällung aus einer konzentrierten Radiumnitrat-Lösung mit Ammoniumcarbonat her. B.A. Nikitin [97] postulierte s.Z., daß Radiumcarbonat wegen des größeren Ionenradius des Ra^{2+}-Ions nicht mit Bariumcarbonat isotyp sei, sondern eine Struktur, ähnlich der des Rubidiumnitrats ausbilden müsse. Das Radiumnitrat, $Ra(NO_3)_2$, ist eine bekannte Substanz. Es wurde von O. Erbacher [100] und in neuerer Zeit von H.W. Kirby und M.L.Salutsky [99]

beschrieben. Über Radium-Silikat, $RaSi_2O_5$, und Radiumcerat, $RaCeO_3$, war bislang nichts bekannt.

3.4.4.1. Radiumcarbonat

$$RaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{H_2O} RaCO_3 + 2\,NH_4Cl$$

Zu einer neutralen Lösung von 60-70 µg $RaCl_2$ in 10-15 λ H_2O fügte man eine halbkonzentrierte Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ nur bis zu einem geringen Überschuß. $RaCO_3$ fiel als weißer, flockiger Niederschlag aus. Er wurde dreimal mit möglichst wenig eiskaltem Wasser und zweimal mit absolutem Äthanol gewaschen. Das Präparat trocknete man $^1/_2$ Stde. unter der IR-Lampe, $^1/_2$ Stde. bei 150-200°C, temperte anschließend 3.5 Stdn. bei 640°C und schmolz es in eine Röntgenkapillare ein.

Die Röntgenuntersuchung zeigt (vgl. Abb. 38), daß Radiumcarbonat isotyp ist mit Calciumcarbonat (Aragonit), Strontium- und Bariumcarbonat [101] (Witherit, Abb. 39). Es bildet demgemäß ein orthorhombisches Gitter, der Raumgruppe D^{16}_{2h}-Pmcn (vgl. die Auswertung in Tab. 24). Die Hypothese von B.A. Nikitin [97], $RaCO_3$ habe eine ähnliche Struktur wie $RbNO_3$, ist damit hinfällig.

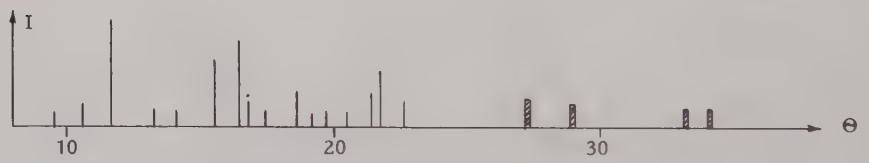

Abb. 38 Strichdiagramm von $RaCO_3$

Abb. 39 Strichdiagramm von $BaCO_3$ (Witherit) [101]

Tabelle 24 Auswertung der Pulveraufnahme von $RaCO_3$ (orthorhombisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	1	9.43	0.0268	0.0269	+ 1	1 1 0
2	2	10.56	0.0336	0.0332	- 4	1 0 1
3	10	11.57	0.0402	0.0402	0	1 1 1
4	1	13.30	0.0529	0.0531	+ 2	0 0 2
5	1	14.15	0.0597	0.0601	+ 4	0 1 2
6	6	15.56	0.0719	0.0730	+11	1 0 2
7	8	16.48	0.0805	0.0800	- 5	1 1 2
8	1	16.72	0.0828	0.0834	+ 6	1 3 0
9	1	17.67	0.0921	0.0929	+ 8	2 0 1
10	3	18.60	0.1017	0.1012	- 5	1 2 2
11	1	19.13	0.1074	0.1078	+ 4	2 2 0
12	1	19.69	0.1135	0.1129	- 6	0 4 0
13	1	20.38	0.1213	0.1211	- 2	2 2 1
14	3	21.35	0.1326	0.1327	+ 1	2 0 2
15	5	21.68	0.1365	0.1365	0	1 3 2
16	2	22.55	0.1470	0.1464	- 6	1 1 3
17	2	27.20	0.2089	0.2095	+ 6	1 5 1
18	2	28.87	0.2331	0.2323	- 8	3 0 2
19	2	33.13	0.2987	0.2991	+ 4	2 1 4
20	2	33.92	0.3114	0.3120	+ 6	2 4 3

		$BaCO_3$ [101]
Symmetrie	orthorhombisch, Witherit-Typ	dto
Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pmcn	dto
a (Å)	5.46	5.314
b (Å)	9.18	8.904
c (Å)	6.69	6.430
V ($Å^3$)	335.43	304.24
ρ (gcm^{-3})	5.66	4.31
N	4	4

3.4.4.2. Radiumnitrat

Festes $RaCO_3$ wurde mit 10proz. HNO_3 (verdünnt aus konz. HNO_3, p.a. Fa. Merck) zersetzt. Die Nitratlösung dampfte man zur Trockne, nahm den Rückstand in wenig verdünnter HNO_3 auf und fällte $Ra(NO_3)_2$ mit konzentrierter HNO_3 aus. Nach nochmaliger Umkristallisation trocknete man das Präparat unter der IR-Lampe, temperte 3.5 Stdn. bei 170°C, füllte es in eine Röntgenkapillare ein und schmolz ab.

Radiumnitrat ist isotyp mit Bariumnitrat [102]. Es bildet ein kubisches Gitter der Raumgruppe T_h^6-Pa3 (vgl. Abb. 40, Abb. 41 und Tab. 25).

Abb. 40 Röntgendiagramm von $Ra(NO_3)_2$

Abb. 41 Röntgendiagramm von $Ba(NO_3)_2$ [102]

Tabelle 25 Auswertung der Pulveraufnahme von $Ra(NO_3)_2$ (kubisch)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	1	9.25	0.0259	0.0261	+ 2	1 1 1
2	7	10.76	0.0349	0.0348	- 1	2 0 0
3	1	11.98	0.0431	0.0435	+ 4	2 1 0
4	1	13.21	0.0522	0.0522	0	2 1 1
5	8	15.25	0.0693	0.0695	+ 2	2 2 0
6	10	18.03	0.0958	0.0956	- 2	3 1 1
7	8	18.84	0.1043	0.1043	0	2 2 2
8	3	21.90	0.1391	0.1391	0	4 0 0
9	6	24.00	0.1654	0.1652	- 2	3 3 1
10	6	24.59	0.1732	0.1739	+ 7	4 2 0
11	5	27.15	0.2082	0.2086	+ 4	4 2 2
12	5	28.99	0.2349	0.2347	- 2	3 3 3
13	1	31.80	0.2777	0.2782	+ 5	4 4 0
14	5	33.51	0.3048	0.3043	- 5	5 3 1
15	2	34.01	0.3129	0.3130	+ 1	6 0 0
16	1	36.14	0.3478	0.3478	0	6 2 0
17	2	37.73	0.3745	0.3738	- 7	5 3 3
18	2	38.24	0.3831	0.3825	- 6	6 2 2

		$Ba(NO_3)_2$ [102]
Symmetrie	kubisch	dto
Raumgruppe	T_h^6-Pa3	dto
a (Å)	8.27	8.119
V (Å^3)	565.15	535.19
ρ (gcm^{-3})	4.11	3.25
N	4	4

3.4.4.3. Radiumsilikat

Beim einstündigen Erhitzen von festem $RaCO_3$ in einem Quarzröhrchen im Hochvakuum auf 940° C wurde ein Produkt erhalten, das äußerst fest am Quarz haftete. Es konnte nur mit Mühe davon abgeschabt werden.

Die Röntgenuntersuchung dieses Präparats wies weitgehende Ähnlichkeit mit dem Diagramm von α-$BaSi_2O_5$ (Hochtemperaturform von $BaSi_2O_5$) [103] auf (vgl. Abb. 42 und Abb. 43). Diese Analogie läßt den Schluß zu, daß es sich bei der hier dargestellten Substanz um eine Form (Hochtemperaturform?) des $RaSi_2O_5$ handelt. In Tab. 26 wird die Aufstellung der Θ-Werte des α-$RaSi_2O_5$ wiedergegeben.

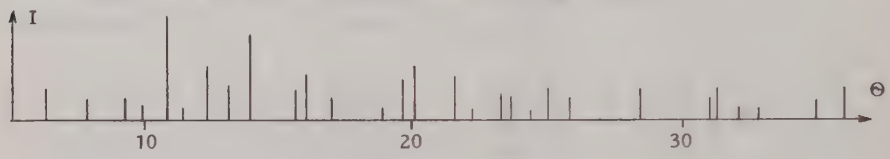

Abb. 42 Röntgendiagramm von α-$RaSi_2O_5$

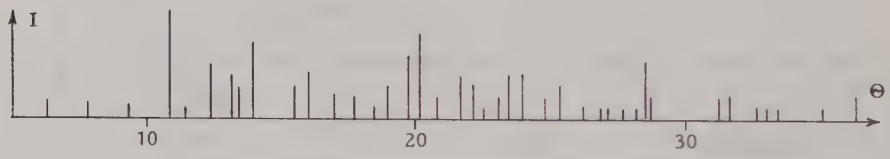

Abb. 43 Röntgendiagramm von α-$BaSi_2O_5$ [103]

Tabelle 26 Aufstellung der Θ-Werte von α-$RaSi_2O_5$

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	Nr.	I	$\Theta_{korr.}$
1	3	6.31	16	4	21.58
2	2	7.84	17	1	22.21
3	2	9.30	18	2	23.39
4	1	9.92	19	2	23.72
5	10	10.83	20	1	24.38
6	1	11.38	21	3	25.06
7	5	12.20	22	2	25.93
8	3	13.09	23	3	28.55
9	8	13.89	24	2	31.06
10	3	15.61	25	3	31.36
11	4	15.92	26	1	32.07
12	2	16.91	27	1	32.97
13	1	18.92	28	2	35.00
14	4	19.67	29	3	35.99
15	5	19.91			

3.4.4.4. Radiumcerat

Diese Verbindung wurde rein zufällig aufgefunden. Eine Radiumcarbonat-Fällung und anschließende Zersetzung zum Oxid wurde nämlich versehentlich in einem Quarzröhrchen durchgeführt, das noch etwas Cer(IV)-oxid enthielt.

Ein nichtstöchiometrisches Gemisch von $RaCO_3$ und Cer(IV)-Carbonat (das Cercarbonat war im Unterschuß zu $RaCO_3$ vorhanden) wurde im Hochvakuum ($5-9 \cdot 10^{-6}$ Torr) im Verlauf von 1.5 Stdn. bis auf 940°C erhitzt und 1.5 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen im Hochvakuum wurde die Substanz in eine getrocknete Röntgenkapillare eingefüllt und abgeschmolzen.

Abb. 44 zeigt das Strichdiagramm der so erhaltenen Festkörperphase. Abb. 45 dasjenige des Bariumcerats [104]. Die Analogie der Hauptlinien des oben dargestellten Produkts mit Bariumcerat ist eindeutig. Die schwachen Nebenlinien zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Linien des Röntgendiagramms (vgl. Abb. 22a) eines noch nicht einwandfrei gesicherten Radiumoxid-Hydrats wie es in Kapitel 3.4.2.1. Abschn. a mit d erhalten wurde. Diese Deutung steht im Einklang mit dem oben erwähnten Überschuß an RaO bzw. $RaCO_3$ gegenüber der erforderlichen Stöchiometrie für die Bildung von $RaCeO_3$.

Als Ergebnis darf trotz des unsauberen Darstellungsweges angenommen werden, daß Radiumcerat isotyp mit Bariumcerat [104] eine kubische Kristallstruktur ausbildet (vgl. die Auswertung in Tab. 27). Die Angaben werden indes mit Vorbehalt gemacht. Eine direkte Synthese von $RaCeO_3$ erscheint noch notwendig.

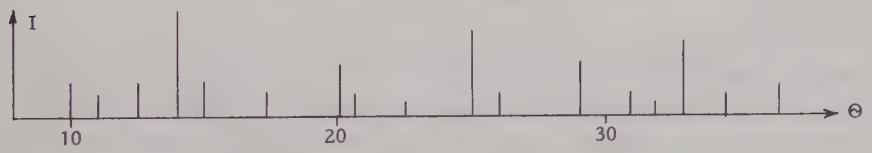

Abb. 44 Röntgendiagramm von $RaCeO_3 + RaO \cdot x\ H_2O$

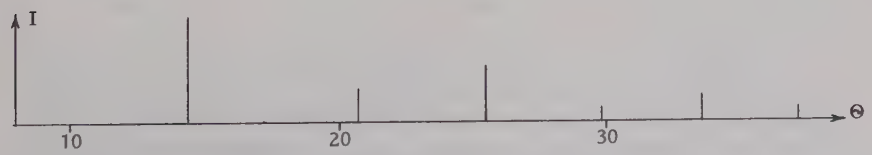

Abb. 45 Röntgendiagramm von $BaCeO_3$ [104]

Tabelle 27 Auswertung der Pulveraufnahme von kubischem $RaCeO_3$

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1 *)	3	10.03				
2 *)	2	11.11				
3 *)	3	12.63				
4	10	14.07	0.0591	0.0597	+ 6	1 1 0
5 *)	3	14.79				
6 *)	2	17.55				
7	5	20.22	0.1194	0.1193	- 1	2 0 0
8 *)	2	20.72				
9 *)	1	23.65				
10	8	25.02	0.1789	0.1790	+ 1	2 1 1
11 *)	2	26.02				
12	5	29.22	0.2383	0.2386	+ 3	2 2 0
13 *)	2	31.10				
14 *)	1	32.03				
15	7	33.10	0.2982	0.2983	+ 1	3 1 0
16 *)	2	34.69				
17	3	36.78	0.3582	0.3580	- 2	2 2 2
18	7	40.31	0.4184	0.4176	- 8	3 2 1
19	6	47.18	0.5380	0.5369	-11	3 3 0

*) Linien stammen von einem noch nicht eindeutig gesicherten Radiumoxid-Hydrat (vgl. Abb. 22a)

		$BaCeO_3$ [104]
Symmetrie	kubisch	dto
Raumgruppe	?	?
a (Å)	4.46	4.386
V (Å^3)	88.92	84.37

3.5. Die Radien von Ra-Metall und Ra^{2+}-Ion aus experimentellen Daten

Da bislang keinerlei kristallographische Daten an Ra-Metall und seinen Salzen außer denen von Radiumfluorid (G.E.R. Schulze [11]) bekannt waren, war es auch nicht möglich, den Atom- und Ionenradius des Radiums direkt zu bestimmen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Gitterkonstanten bieten erstmals diese Möglichkeit.

Den Atomradius des Radiums berechnete schon 1922 F. Rinné [44], und postulierte den Wert r(Ra) = 2.45 Å. In neuerer Zeit wurde von W.H. Zachariasen einmal ein Wert von 2.35 Å [105], bezogen auf die Koordinationszahl 12, zum anderen ein solcher von 2.41 Å [106] vorausgesagt. Für den Ionenradius des Radiums gab W.H. Zachariasen [105] an Hand theoretischer Überlegungen einen Erwartungswert $r(Ra^{2+})$ = 1.37 Å an (bezogen auf die Koordinationszahl 6). G.E.R. Schulze [11] extrapolierte rechnerisch an Hand der Gitterkonstante des Radiumfluorids den Ionenradius des Ra^{2+}-Ions zu 1.52 Å (Goldschmidt'sches Radiensystem).

3.5.1. Der Atomradius des Radiums

Radiummetall kristallisiert, wie in Kapitel 3.3.3. ermittelt wurde, kubisch-raumzentriert in der Raumgruppe O_h^9-Im3m. Die Elementarzelle enthält 2 Atome (N=2). Das Radiumatom besitzt in diesem Metallgitter die Valenz 2.0 und die Koordinationszahl 8. Der Atomradius des Radiummetalls berechnet sich für dieses Gitter nach der Formel:

$$r_{Ra} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 5.15 \pm 0.02$$

zu

$$= 2.23 \pm 0.01 \text{ Å}$$

W.H. Zachariasen gibt nun für die Extrapolation der Kordinationszahl 8 zu 12 einmal ein Inkrement von +0.11 Å [105], zum anderen von +3.0 % [106] an. Im ersten Falle ergibt sich für den Metallradius des Radiums, bezogen auf die Koordinationszahl 12 ein Wert von 2.34 ± 0.01 Å *), im anderen ein Wert von 2.30 ± 0.01 Å **). Da anscheinend noch keine Klarheit darüber herrscht, welches Extrapolationsinkrement dem tatsächlichen Sachverhalt am nächsten kommt, wird hier als Mittelwert der Atomradius des Radiums

*) Bezieht man sich ausschließlich auf die Angaben von W.H. Zachariasen in NNES.IV-14A so stimmt der so ermittelte Wert von 2.34 ± 0.01 Å gut mit dem dort vorausgesagten von 2.35 Å überein.

**) Bei Verwendung der von W.H. Zachariasen in Coffinberry-Miner, "The Metal Plutonium" angegebenen Berechnungsweise.

$$r_{Ra} = 2.32\ \text{Å} \pm 0.01\ \text{Å}$$

angegeben.

Dieser Wert kann zu einer erneuten Revision des von W.H. Zachariasen [106] aufgestellten und von B.B. Cunningham und J.C. Wallmann [107] bereits einmal revidierten Metallradiensystems der Actinidenelemente verwendet werden.

W.H. Zachariasen ist s.Z. davon ausgegangen, für sein Radiensystem das Thorium als Bezugspunkt zu wählen und diesem die Metallvalenz 4.0 zuzuordnen. Er erhielt dann theoretische Radienwerte für die Actinidenelemente, wenn er die Radien der auf das Zirkon folgenden Elemente mit dem Faktor 1.12 (r(TH) : r(Zr)) multiplizierte und den Einbau der 5f-Elektronen durch definierte Inkremente berücksichtigte. Wurden die experimentell gefundenen Radien in dieses System eingesetzt und dem Thorium die Metallvalenz 4.0 zugeordnet, so ergaben sich die in Tab. 28 Spalte 1 angegebenen Metallvalenzen für die Actinidenelemente Protactinium . . . Americium.

B.B. Cunningham und J.C. Wallmann [107] wendeten das gleiche Verfahren an, wählten jedoch als Bezugspunkt den von ihnen neu bestimmten Radius des Curiums, schrieben diesem die Metallvalenz 3.0 zu, und erhielten damit die in Tab. 28 Spalte 2 zusammengestellten Metallvalenzen.

Sowohl die Verwendung des Thoriums als auch diejenige des Curiums als Bezugspunkt bringt gewisse Unsicherheiten mit sich, da bisher weder von Thorium noch von Curium die Metallvalenz mit absoluter Sicherheit angegeben werden kann. Unter den gegebenen Umständen stellte jedoch die Wahl von Thorium bzw. Curium die bestmögliche dar, da diese Elemente im Vergleich zu den übrigen Actiniden (dem noch kaum untersuchten Actinium und den sehr unübersichtliche Verhältnisse zeigenden Elementen Protactinium, Uran, Neptunium und Plutonium) noch relativ einfache Struktur- und Valenzverhältnisse aufweisen.

Mit der jetzt vorhandenen Möglichkeit, den Atomradius des Radiums experimentell anzugeben, kann ein wesentlicher Beitrag zur Klärung des oben ausgeführten Problems geleistet werden. In dem Homologenpaar Strontium-Radium hat man zwei Elemente vor sich, die in ihren Verbindungen so ausschließlich zweiwertig auftreten, daß mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß sie auch im metallischen Zustand die Valenz 2.0 ausbilden. Es liegt daher nahe, statt des von

Tabelle 28 Metallvalenzen des Radiums und der Actiniden nach verschiedenen Autoren Vergleich der Zahlenwerte

	W.H. Zachariasen [106]	B.B. Cunningham, J.C. Wallmann [107]	diese Arbeit
Ra	-	-	(2)
Ac		3.1 ± 0.1	3.1 ± 0.1
Th	(4)	3.3 ± 0.1	3.1 ± 0.1
Pa	5.1 ± 0.1	3.9 ± 0.1	4.0 ± 0.1
U	6.0 ± 0.1	4.2 ± 0.1	4.5 ± 0.1
Np	5.8 ± 0.1	4.1 ± 0.1	4.5 ± 0.1
Pu	5.0 ± 0.1	3.9 ± 0.1	4.0 ± 0.1
Am	3.9 ± 0.1	3.1 ± 0.1	3.2 ± 0.1
Cm	-	(3)	3.1 ± 0.1

W.H. Zachariasen benutzten Bezugsfaktors r(Th) : r(Zr) = 1.12 oder des von B.B. Cunningham und J.C. Wallmann benutzten Faktors (nicht direkt ermittelt, System von W.H. Zachariasen auf Cm-Metallvalenz 3 normiert) den Bezugsfaktor r(Ra) : r(Sr) = 1.031 für die Berechnung der Radien der Elemente der 7. Periode zu verwenden. Wird dies durchgeführt, so zeigt sich, daß das neu entstandene Radiensystem zwischen dem System von W.H. Zachariasen und demjenigen von B.B. Cunningham und J.C. Wallmann gelegen ist, jedoch mehr in der Nähe des Systems von B.B. Cunningham und J.C. Wallmann (Abb. 46). Werden die experimentell gefundenen Radien der Elemente Ac - Cm in das so berechnete System eingetragen, so erhält man die in Tab. 28 Spalte 3 angegebenen Metallvalenzen. Abb. 46 zeigt graphisch den Gang der Metallvalenzen der Actinidenelemente nach den Angaben von Tab. 28. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Werte liegen sehr nahe bei denen von B.B. Cunningham und J.C. Wallmann [107]. Bedenkt man, daß die Metallvalenzen dieser Autoren in einem anderen Bezugssystem ermittelt wurden als die eigenen, kann von einer gegenseitigen Bestätigung der Ergebnisse gesprochen werden.

Andererseits stimmt jedoch auch der im Rahmen dieser Arbeit aus experimentellen Daten ermittelte Metallradius von Radium (2.32 Å) befriedigend mit dem von W.H. Zachariasen [105] vorausgesagten Erwartungswert überein. Der von F. Rinné [44] ange-

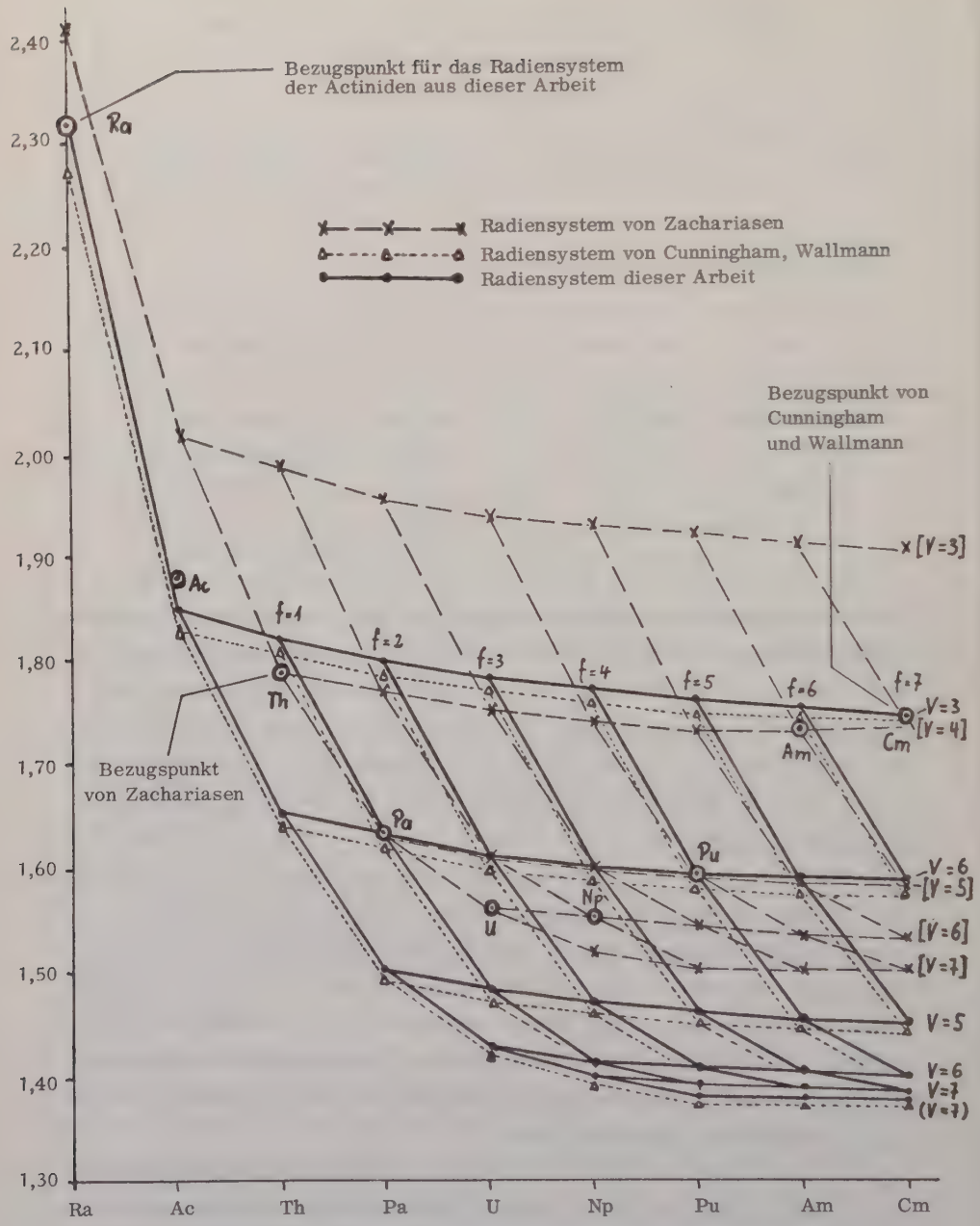

Abb. 46 Vergleich der Radiensysteme verschiedener Autoren

gebene Atomradius des Radiums (2.45 Å) liegt zu hoch und darf somit als widerlegt gelten.

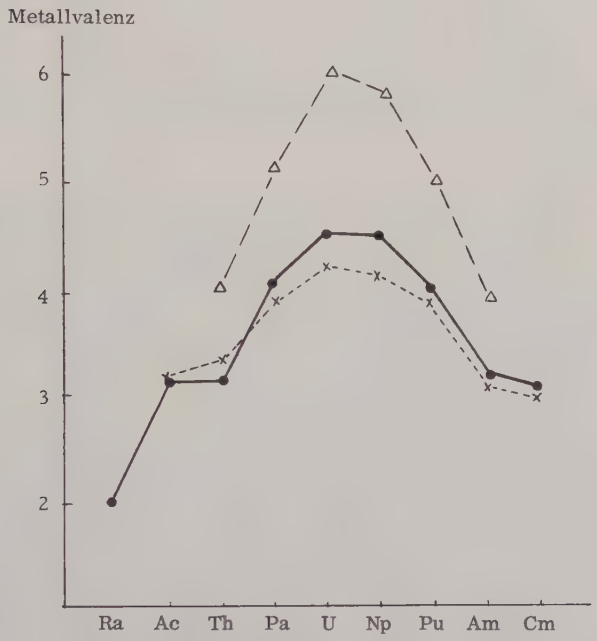

Abb. 47 Metallvalenzen der Actiniden und des Radiums nach verschiedenen Autoren

△———△———△ W.H. Zachariasen [106]

x------ x ------x B.B. Cunningham und J.C. Wallmann [107]

●——— ● ——● diese Arbeit

3.5.2. Der Ionenradius des Ra^{2+}-Ions

Aus den röntgenographisch bestimmten Volumina V der Elementarzellen homologer Reihen von (Calcium-), Strontium- und Bariumsalzen läßt sich der Ionenradius $r(Ra^{2+})$ nach einem einfachen Verfahren angenähert bestimmen [16,108]. Die Glieder einer solchen homologen Reihe müssen jedoch miteinander isotyp sein. In der nachfolgenden Tab. 29 wird ein Überblick über Strukturverhältnisse stöchiometrisch gleich zusammengesetzter Erdalkaliverbindungen (Calcium-, Strontium-, Barium- und Radium-) gegeben, soweit sie bis heute bekannt und im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind.

Wie aus Tab. 29 und Abb. 48 zu ersehen ist, bilden die (Calcium-), Strontium-, Barium- und Radiumfluoride, -Sulfate, -Molybdate, -Wolframate, -Sulfide, -Selenide, -Carbonate und -Nitrate isotype, homologe Reihen. Auftretende Gitterparameter beim Übergang von einem Element zum anderen ändern sich praktisch nicht. Die Zellenvolumina der Glieder solcher homologer Reihen können dann wie folgt als Funktion der dritten Potenz von $r(M^{2+})$ dargestellt werden [16,108].

Trägt man die Volumina V der Elementarzellen dieser isotypen Reihen gegen die Ordnungszahl Z auf (vgl. Abb. 49) so nimmt V mit wachsendem Z zu. Setzt man nun in erster Näherung voraus, daß sich die Stöchiometrie von einer zur nächsten isotypen Verbindung nicht ändert, die Zahl der Nichterdalkaliatome also die gleiche bleibt, so ist die Ursache für die Zunahme des Zellenvolumens beim Übergang von Z auf Z+1 in der Änderung der Raumbeanspruchung des im Gitter enthaltenen Erdalkali-Ions zu suchen.

Tabelle 29 Tabellarische Übersicht der Strukturverhältnisse bei verschiedenen Erdalkalisalzen

Verbindungstyp		Calcium *)	Strontium *)	Barium *)	Radium **)
Fluorid	Symmetrie	kub. flz.	kub. flz.	kub. flz.	kub. flz.
	Raumgruppe	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m
	a (Å)	5.46	5.80	6.20	6.38
	V(Å^3)	163.98	195.07	238.34	259.69
Chlorid	Symmetrie	orthorh.		orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe	D_{2h}^{12}-Pnnm		D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (Å)	6.25		4.70	4.90
	b (Å)	6.44		7.82	8.06
	c (Å)	4.21		9.33	9.71
	V(Å^3)	169.45		343.28	383.36
	Symmetrie		kub. flz.	kub. flz.	"kub."
	Raumgruppe		O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	CsCl-Typ
	a (Å)		6.98	7.34	5.93
	V(Å^3)		340.07	395.45	208.53
Bromid	Symmetrie	orthorh.	orthorh.	orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe	D_{2h}^{12}-Pnnm	D_{2h}^{16}-Pbnm	D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (Å)	6.55	9.20	4.95	5.06
	b (Å)	6.88	11.42 ?	8.25	8.41
	c (Å)	4.34	4.3	9.84	10.15
	V(Å^3)	195.58	451.77	401.84	431.98
Jodid	Symmetrie	hexagon.		orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe	D_{3d}^3-C3m		D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (Å)	4.48		5.27	5.42
	b (Å)	-		8.87	9.22
	c (Å)	6.96		10.57	10.93
	V(Å^3)	139.69		493.54	546.30
Sulfat	Symmetrie	orthorh.	orthorh.	orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe	D_{2h}^{17}-Cmcm	D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (Å)	6.21	8.36	8.94	9.31
	b (Å)	6.95	5.36	5.69	5.79
	c (Å)	6.96	6.84	7.40	7.49
	V(Å^3)	300.39	306.50	376.52	403.93

Verbindungstyp		Calcium *)	Strontium *)	Barium *)	Radium **)
Selenat	Symmetrie			orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe			D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (Å)			8.94	9.31
	b (Å)			5.69	5.79
	c (Å)			7.40	7.49
	V(Å^3)			376.52	403.93
Chromat	Symmetrie	tetragon.	(monoklin)	orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe	R3m		D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (Å)	7.25		9.13	9.30
	b (Å)	-		5.55	5.62
	c (Å)	6.34		7.34	7.56
	V(Å^3)	333.92		371.93	395.40
Molybdat	Symmetrie	tetragon.	tetragon.	tetragon.	tetragon.
	Raumgruppe	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$
	a (Å)	5.23	5.38	5.58	5.65
	c (Å)	11.44	11.97	12.82	13.23
	V(Å^3)	312.92	346.46	399.23	421.80
Wolframat	Symmetrie	tetragon.	tetragon.	tetragon.	tetragon.
	Raumgruppe	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$	C_{4h}^{6}-$I4_1/a$
	a (Å)	5.26	5.40	5.61	5.69
	c (Å)	11.41	11.90	12.72	13.09
	V(Å^3)	315.69	347.01	400.81	423.41
Oxid	Symmetrie	kub.flz.	kub.flz.	kub.flz.	"kub."
	Raumgruppe	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	Cu_2O-Typ
	a (Å)	4.805	5.160	5.52	4.96
	V(Å^3)			168.47	122.36
Sulfid	Symmetrie	kub.flz.	kub.flz.	kub.flz.	kub.flz.
	Raumgruppe	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m
	a (Å)	5.74	6.01	6.36	6.57
	V(Å^3)	188.72	216.85	257.23	284.26

Verbindungstyp		Calcium *)	Strontium *)	Barium *)	Radium **)
Selenid	Symmetrie	kub.flz.	kub.flz.	kub.flz.	kub.flz.
	Raumgruppe	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m	O_h^5-Fm3m
	a (A)	5.91	6.23	6.59	6.80
	V(A^3)	206.84	242.04	286.19	314.68
Carbonat	Symmetrie	orthorh.	orthorh.	orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe	D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (A)	4.96	5.08	5.31	5.46
	b (A)	7.97	8.36	8.90	9.18
	c (A)	5.74	6.00	6.43	6.69
	V(A^3)	226.84	254.81	304.24	335.43
Nitrat	Symmetrie	kub.	kub.	kub.	kub.
	Raumgruppe	T_h^6-Pa3	T_h^6-Pa3	T_h^6-Pa3	T_h^6-Pa3
	a (A)	7.60	7.76	8.10	8.27
	V(A^3)	438.98	467.83	531.24	565.15
Fluoberyllat	Symmetrie			orthorh.	orthorh.
	Raumgruppe			D_{2h}^{16}-Pnma	D_{2h}^{16}-Pnma
	a (A)			8.89	9.10
	b (A)			5.31	5.42
	c (A)			7.03	7.29
	V(A^3)			332.01	395.87
Cerat	Symmetrie			kub.	kub.
	Raumgruppe			?	?
	a (A)			4.386	4.46
	V(A^3)			84.37	88.92

*) Calcium-, Strontium- und Bariumgitterdaten wurden der ASTM-Kartei, bzw. dem Gmelin-Handbuch der anorg. Chemie entnommen;

**) die Radiumdaten entstammen dieser Arbeit.

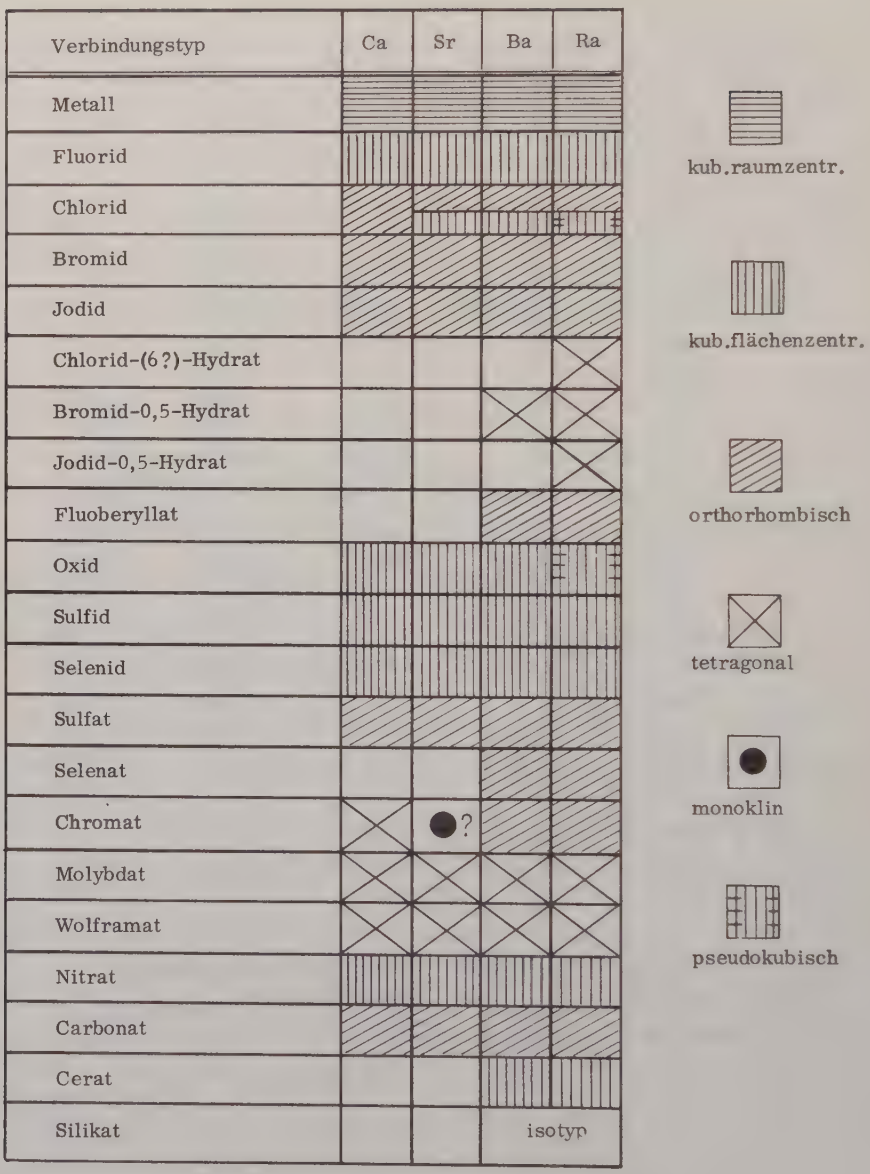

Abb. 48 Graphische Übersicht der Strukturverhältnisse verschiedener Erdalkaliverbindungen

Es gilt dann

$$V_{Zelle} = \sum V_A + \sum V_K(Z)$$

wobei V_A das Volumen eines Nichtmetallatoms im Gitter und $V_K(Z)$ das Volumen eines Erdalkaliatoms bzw. M^{2+}-Kations ist. Wie oben vorausgesetzt, soll sich das Volumen der Nichterdalkaliatome bzw. -Ionen bei einer Änderung von Z nicht ändern.
Dann ist

$$V_{Zelle} = \text{const} + \sum V_K(Z)$$

Andererseits ist aber auf jeden Fall

$$V_K(Z) = K \cdot (r(Z))^3$$

wobei K eine Konstante und r(Z) der Ionenradius eines Erdalkali-Ions mit der Ordnungszahl Z ist. Für das Volumen der Elementarzelle eines Salzes aus einer isotypen Reihe von Erdalkalisalzen läßt sich dann allgemein schreiben:

$$V_{Zelle} = \text{const.} + K \cdot (r(Z))^3$$

Mit anderen Worten: Das Volumen der Elementarzelle eines Salzes aus einer derartigen isomorphen Reihe ist der dritten Potenz des Erdalkaliradius proportional. Trägt man daher das Volumen der Zelle gegen $(r(Z))^3$ auf, so erhält man eine Gerade. Mit deren Hilfe läßt sich nun durch Einsetzen der bekannten Volumina der jeweiligen Elementarzellen der Wert für $(r(Ra^{2+}))^3$ interpolieren, aus dem sich dann $r(Ra^{2+})$ leicht berechnen läßt. Die aus den einzelnen isotypen Reihen verschiedener Erdalkalisalze extrapolierten Radienwerte für das Ra^{2+}-Ion sind in Tab. 30 zusammengestellt (vgl. Abb. 49).

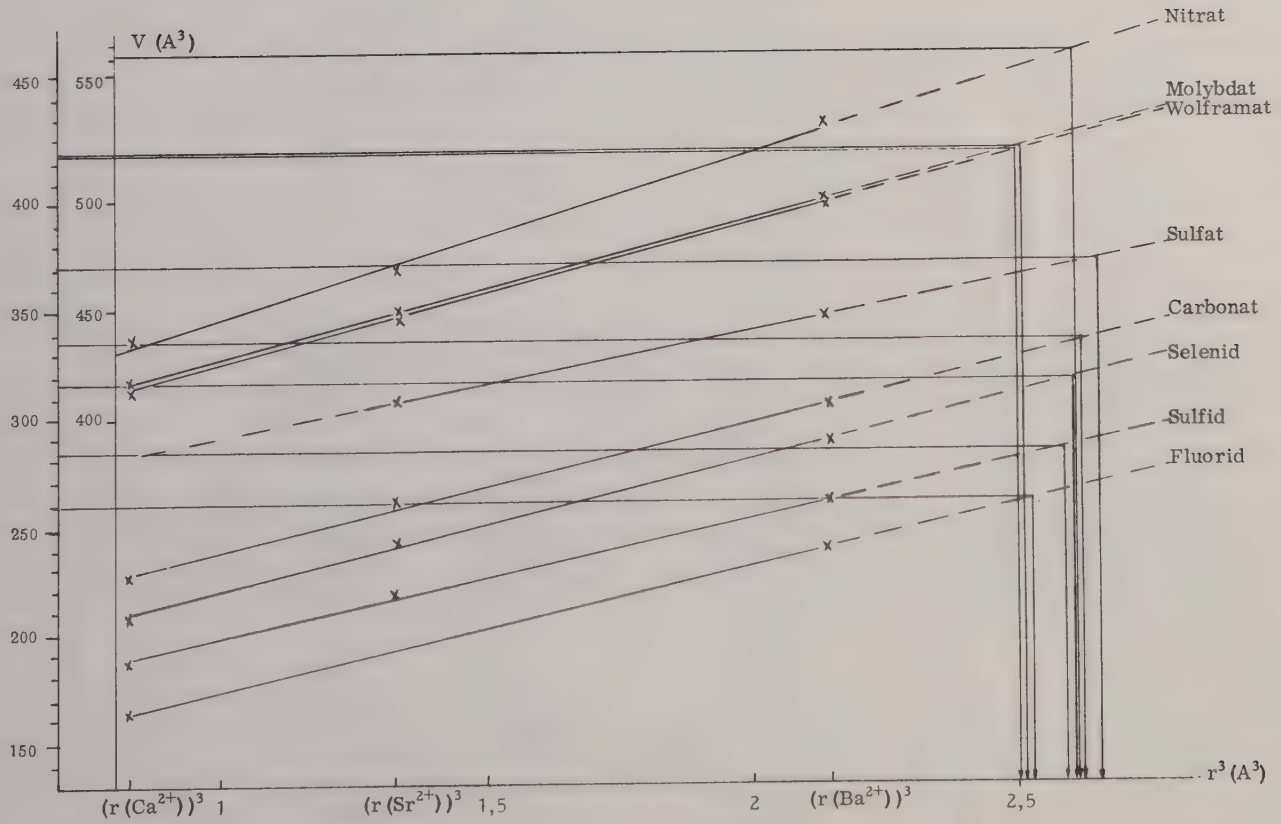

Abb. 49 Interpolation des Ionenradius von Radium aus Werten verschiedener Radiumsalze

Tabelle 30 Extrapolierte Werte für $(r(Ra^{2+}))^3$ und $r(Ra^{2+})$ für verschiedene homologe Reihen von Erdalkalisalzen

Verbindungstyp	$(r(Ra^{2+}))^3$	$r(Ra^{2+})$
Fluorid	2.520	1.361
Sulfid	2.585	1.372
Selenid	2.600	1.375
Sulfat	2.650	1.384
Molybdat	2.500	1.357
Wolframat	2.513	1.360
Carbonat	2.625	1.380
Nitrat	2.605	1.376

Als Mittelwert für den experimentellen Radius des Ra^{2+}-Ions für die Koordinationszahl 6 ergibt sich dann der Wert:

$$r_{Ra^{2+}} = 1.371 \pm 0.001 \text{ Å}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem von W.H. Zachariasen [105] vorausgesagten Erwartungswert 1.37 Å.*)

Abb. 50 zeigt einen graphischen Vergleich der Erdalkali(2+)-Ionen einschließlich des so ermittelten Radius des Ra^{2+}-Ions. Dieser Wert ordnet sich zwanglos in die Reihe der Erdalkali-Ionen ein.

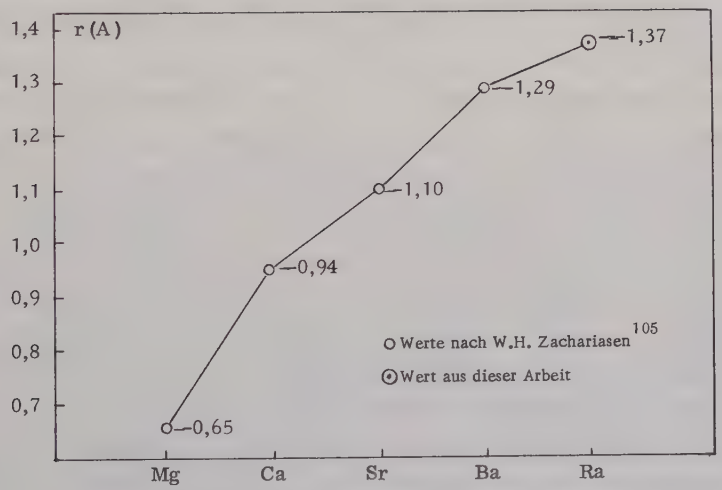

Abb. 50 Gang der Ionenradien der Erdalkalielemente

*) Der von G.E.R. Schulze ermittelte Wert $r(Ra^{2+})$ = 1.52 Å (Goldschmidt'sches Radiensystem) stimmt gut mit dem hier ermittelten Radius (Zachariasen'sches Radiensystem) überein.

4. Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, existierte bisher nur ein einziger nennenswerter Beitrag zur Kristallchemie des Radiums, nämlich der von G.E.R. Schulze [11] über das Radiumfluorid. Durch die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen ergab sich erstmals ein vertiefter Einblick in dieses schwer zugängliche Gebiet.

Als wesentliche neue Erkenntnisse sind die Darstellung und röntgenographische Charakterisierung der in Abschn. 3.3. - 3.4. untersuchten Radiumverbindungen, sowie die experimentelle Bestimmung des Atom- und Ionenradius des Radiums zu nennen. Die aus den Röntgenergebnissen berechneten Gitterkonstanten (a, b, c) sind mit einem geschätzten Fehler (vgl. Abschn. 3.3.3.) $\pm 0{,}01$ (Å), die röntgenographische Dichte (ρ) $\pm 0{,}02$ ($g \cdot cm^{-3}$), das Volumen der Elementarzelle (V) $\pm 0{,}2$ ($Å^3$) und das Molvolumen (V_m) mit $\pm 0{,}1$ (cm^3) behaftet. Der Atomradius wurde zu 2.32 ± 0.01 Å ermittelt. Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem von W.H. Zachariasen [105] vorausgesagten Wert (2.35 Å) überein. Der aus experimentellen Daten verschiedener Radiumsalze erhaltene Ionenradius $r(Ra^{2+}) = 1.371 \pm 0.001$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von W.H. Zachariasen [105] vorausberechneten Erwartungswert von 1.37 Å. Sowohl der Atom- als auch der Ionenradius des Radiums schließt sich zwanglos der Reihe der übrigen Erdalkaliradien an.

Der Einsatz mikropräparativer Methoden ermöglicht die Darstellung definierter, röntgenographisch einwandfreier Radiumsalze in Ansätzen < 100 µg und verringert gleichzeitig erheblich die beim Arbeiten mit Radium besonders hohe Strahlenbelastung. Nach geeigneter vorhergegangener Abtrennung der Tochternuklide lassen sich µg-Mengen von Radiumsalzen röntgenographisch untersuchen und liefern dann, wenn sich die Röntgenuntersuchung unmittelbar an die Präparation anschließt und wenn sie in der in Kap. 2.2.1. dargestellten Weise durchgeführt wird, einwandfrei auswertbare, scharfe, nahezu untergrundfreie Röntgendiagramme. Durchschnittlich 10 Stdn. nach beendeter Präparation brechen die Kristallgitter der ^{226}Ra-Salze unter dem Einfluß der α-Strahlung zusammen, was sich durch eine Verschlechterung der Qualität der Röntgendiagramme (zunehmende Untergrundschwärzung, Intensitätsänderungen, Diffuswerden ursprünglich scharfer Linien) zu erkennen gibt.

Die Radiumhalogenide sind mit den entsprechenden Bariumhalogeniden isotyp. Die leichte Mischkristallbildung zwischen Radium- und Bariumhalogeniden, wie sie z.B. bei der präparativen Radium/Barium-Trennung beobachtet wird, ist damit auch kristallographisch erklärbar. Eine Ausnahme bildet das pseudokubische Chlorid, das beim Barium in der Raumgruppe O_h^5-Fm3m, beim Radium jedoch im CsCl-Typ auftritt. Ein ähnlicher Phasensprung tritt bei allen Alkalihalogeniden zwischen Rubidium und Caesium auf. Die Beständigkeit der Kristallgitter der Radiumhalogenide gegen α-Strahlenschädigung nimmt vom Fluorid zum Jodid hin ab.

Die Radiumchalkogenide sind bis auf das Oxid mit den Bariumchalkogeniden isotyp. Radiumoxid kristallisiert wahrscheinlich in der kubischen Raumgruppe O_h^4-Pn3m, Bariumoxid bildet die Raumgruppe O_h^5-Fm3m. Die Radiumchalkogenide sind gegen α-Strahlenschädigung im Gegensatz zu den Halogeniden relativ widerstandsfähig. Die Stabilität nimmt vom Oxid zum Selenid hin ab.

Die Radiumverbindungen vom Typ $RaXO_4$, wie sie in dieser Arbeit dargestellt wurden und Radiumcarbonat, -nitrat, -silikat und -cerat sind ausnahmslos mit den entsprechenden Bariumsalzen isotyp. Die $RaXO_4$-Verbindungen, ebenso wie Radiumsilikat -nitrat und -cerat sind gegen α-Strahlen relativ stabil, Radiumcarbonat dagegen sehr empfindlich.

Das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte und röntgenographisch charakterisierte Radiummetall ist ebenfalls isotyp mit metallischem Barium. Es ist äußerst anfällig gegen die α-Strahlenbelastungen.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde eine Reihe von Radiumsalzen röntgenographisch charakterisiert und einige physikalische und morphologische Eigenschaften aufgezeigt. Kompliziertere Strukturverhältnisse traten beim Radiumoxid und beim Radiumchlorid auf. Die kristallographische Charakterisierung dieser Verbindungen und einiger anderer bedarf jedoch noch weiterer Klärung. Zum besseren Verständnis der Strukturverhältnisse der Erdalkalisalze (Calcium-, Strontium-, Barium- und Radium-) soweit sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Wichtigkeit sind, zeigt Abb. 48 eine vergleichende Übersicht. Die Voraussagen von K.W. Bagnall [12] (vgl. Einleitung) werden weitgehend bestätigt.

Einkristallaufnahmen von Radiumverbindungen sind infolge der hohen spezifischen Aktivität des Radiums und vor allem seiner Tochternuklide mangels geeigneter Aufnahmeverfahren z.Z. noch ausgeschlossen, da innerhalb kürzester Zeit die Gitter zerstört

werden. Ein besonderes Problem bildet dabei das Auftreten der gasförmigen Emanation (^{222}Rn). Röntgenographische Aussagen können also gegenwärtig nur auf dem Umweg über ähnlich strukturierte Verbindungen, vor allem solcher der homologen Erdalkalielemente, gewonnen werden.

Abb. 51 gibt eine Gesamtübersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Radiumverbindungen und das Radiummetall.

5. Anhang

Während der Drucklegung dieser Arbeit wurde eine Untersuchung von V.M. Vdovenko und Y.V. Dubasov *) über die Kristallstruktur des Radiumnitrats zugänglich. Die Autoren berichten über die Darstellung und Röntgenstrukturuntersuchung der Verbindung. Radiumnitrat kristallisiert nach ihren Messungen kubisch (Raumgruppe Pa3) mit der Gitterkonstante a = 8.284 ± 0.007 Å. Diese Angabe zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Wert (a = 8.27 ± 0.01 Å). An Hand der Kristalldaten des Radiumnitrats extrapolieren die Autoren mit Hilfe der Gitterwerte von Calcium-, Strontium-, Blei- und Bariumnitrat den Radius des Ra^{2+}-Ions, r (Ra^{2+}) = 1.49 Å (Goldschmidt-Radiensystem).

*) V.M. Vdovenko und Y.V. Dubasov, Radiokhimya 9, 201-6 (1967)

Abb. 51 Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Radiumsalze

Verbindung	Darstellung	Farbe	Löslichkeit in H_2O	Kristallsystem	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V_m [cm^3]	ρ [gcm^{-3}]	Raumgruppe
Ra	$3\,RaO + 2\,Al \xrightarrow[1100^0]{HV} 3\,Ra + Al_2O_3$	silbrig glänzend	z	kubisch	5,15	-	-	49,92	5,50	O_h^9-Im3m
RaF_2	$RaCO_3 + 2\,HF \xrightarrow{H_2O} H_2O + CO_2 + RaF_2\,aq \xrightarrow{530^0} RaF_2$	weiß	wl	kubisch	6,38	-	-	39,14	6,74	O_h^5 Fm3m
$RaCl_2 \cdot x H_2O$	$RaCO_3 + 2\,HCl \xrightarrow{H_2O} H_2O + CO_2 + RaCl_2 \cdot x H_2O$	weiß	l	tetragonal	7,66	-	12,81	?	?	?
$RaCl_2$	$RaCl_2 \cdot x H_2O \underset{\text{oder } 520^0}{\overset{170^0\,HV}{\rightleftharpoons}} RaCl_2 + x H_2O$	weiß	l	orthorhombisch	4,90	8,06	9,71	57,73	5,14	D_{2h}^{16}-Pnma
$RaCl_2$	$RaCl_2 \cdot x H_2O \underset{70^0}{\overset{HV}{\rightleftharpoons}} RaCl_2 + x H_2O$	weiß	l	"kubisch"	5,92	-	-	?	?	(O_h^1-Pm3m)
$RaBr_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$	$RaCO_3 + 2\,HBr \xrightarrow{H_2O} CO_2 + H_2O + RaBr_2\,aq \xrightarrow{450^0} RaBr_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$	weiß	ll	tetragonal	11,81	-	8,12	?	?	?
$RaBr_2$	$RaBr_2\,aq \xrightarrow{550^0} RaBr_2$	schwach gelblich	ll	orthorhombisch	5,06	8,41	10,15	65,05	5,93	D_{2h}^{16}-Pnma
$RaJ_2 \cdot o{,}5\,H_2O$	$RaCO_3 + 2\,HJ \xrightarrow{H_2O} H_2O + RaJ_2\,aq \xrightarrow{450^0} RaJ_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$	weiß	ll	tetragonal	12,44	-	8,59	?	?	?
RaJ_2	$RaJ_2\,aq \xrightarrow{690^0} RaJ_2$	schwach gelblich	ll	orthorhombisch	5,42	9,22	10,93	82,26	5,83	D_{2h}^{16}-Pnma
$RaBeF_4$	$Ra^{2+} + BeF_4^{2-} \xrightarrow{H_2O/HCl} RaBeF_4\,aq \xrightarrow{280^0} RaBeF_4$	weiß	ul	orthorhombisch	9,10	5,42	7,29	54,19	5,74	D_{2h}^{16}-Pnma
RaO	$Ra(NO_3)_2 \xrightarrow[1250^0]{HV} RaO + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$	weiß	l	"kubisch"	4,96	-	-	?	?	(O_h^4-Pn3m)
RaO · X	unbekannte Zusammensetzung	weiß	l	orthorhombisch	6,11	9,40	11,57	?	?	?
RaO · Y	unbekannte Zusammensetzung (Y = ev $x H_2O$)	weiß	l	tetragonal	6,09	-	11,67	?	?	?
RaS	$RaSO_4 + 2\,C \xrightarrow[990^0]{HV} RaS + 2\,CO_2$	(weiß)	l	kubisch	6,57	-	-	42,81	6,03	O_h^5-Fm3m
RaSe	$RaSeO_4 + 2\,C \xrightarrow[950^0]{HV} RaSe + 2\,CO_2$	(weiß)	l	kubisch	6,80	-	-	47,43	6,43	O_h^5-Fm3m
$RaSO_4$	$Ra^{2+} + SO_4^{2-} \xrightarrow{H_2O/HCl} RaSO_4\,aq \xrightarrow{620^0} RaSO_4$	weiß	ul	orthorhombisch	9,16	5,55	7,30	55,87	5,77	D_{2h}^{16}-Pnma
$RaSeO_4$	$Ra^{2+} + SeO_4^{2-} \xrightarrow{H_2O/HCl} RaSeO_4\,aq \xrightarrow{300^0} RaSeO_4$	weiß	ul	orthorhombisch	9,31	5,79	7,49	60,82	6,07	D_{2h}^{16}-Pnma
$RaCrO_4$	$Ra^{2+} + CrO_4^{2-} \xrightarrow{H_2O} RaCrO_4\,aq \xrightarrow{150^0} RaCrO_4$	gelb	ul	orthorhombisch	9,30	5,62	7,56	59,54	5,74	D_{2h}^{16}-Pnma
$RaMoO_4$	$Ra^{2+} + MoO_4^{2-} \xrightarrow[pH\ 8]{H_2O} RaMoO_4\,aq \xrightarrow{830^0} RaMoO_4$	weiß	ul	tetragonal	5,65	-	13,23	69,41	6,08	C_{4h}^6-$I4_1/a$
$RaWO_4$	$Ra^{2+} + WO_4^{2-} \xrightarrow[pH\ 7]{H_2O} RaWO_4\,aq \xrightarrow{890^0} RaWO_4$	weiß	ul	tetragonal	5,69	-	13,09	63,76	7,43	C_{4h}^6-$I4_1/a$
$RaCO_3$	$Ra^{2+} + CO_3^{2-} \xrightarrow[pH\ 8-9]{H_2O} RaCO_3\,aq \xrightarrow{640^0} RaCO_3$	weiß	wl	orthorhombisch	5,46	9,18	6,69	50,54	5,66	D_{2h}^{16}-Pmcn
$Ra(NO_3)_2$	$RaCO_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2O + Ra(NO_3)_2\,aq \xrightarrow{170^0} Ra(NO_3)_2$	weiß	ll	kubisch	8,27	-	-	57,29	4,11	T_h^6-Pa3
$RaSi_2O_5$	$RaO + 2\,SiO_2 \xrightarrow[HV]{940^0} \alpha\text{-}RaSi_2O_5$	weiß	ul	nicht ausgedeutet						
$RaCeO_3$	$RaO + CeO_3 \xrightarrow[HV]{940^0} RaCeO_3$	weiß	ul	kubisch	4,46	-	-	?	?	?

z = zersetzt sich wl = wenig löslich l = löslich ll = sehr gut löslich ul = unlöslich

6. Literatur

1) P. Curie und M. Curie, C.R. Acad. Sci. Paris, 127, 175 (1898).

2) P. Curie und M. Curie, C.R. Acad. Sci. Paris, 127, 1215 (1898).

3) M. Curie, C.R. Acad. Sci. Paris, 129, 760 (1899).

4) E. Demarçay, C.R. Acad. Sci. Paris, 127, 1218 (1898).

5) E. Demarçay, C.R. Acad. Sci. Paris, 131, 258 (1900).

6) M. Curie, C.R. Acad. Sci. Paris, 135, 161-3 (1902).

7) M. Curie, Le Radium, 7, 65 (1910).

8) F. Giesel, Phys. Z. 1, 16-17 (1899); Wied. Ann. 69, 92 (1899).

9) E. Rutherford, Radioaktive Umwandlungen, deutsch von M. Levin, Braunschweig, S. 146 (1907).

10) O. Hönigschmid und R. Sachtleben Z. anorg. Chem. 221, 65 (1934).

11) G.E.R. Schulze, Z. phys. Chem. B 32, 430-2 (1936).

12) K.W. Bagnall, The Chemistry of the Rare Radioelements (Po-Ac), S. 141, Butterworth, London (1957).

13) H.W. Kirby und M.L. Salutsky, The Radiochemistry of Radium, Report NAS-NS-3057, S. 3; (Dez. 1964).

14) K. Pötzl und R. Reiter, Privatmitt. an F. Weigel

15) Vereinigte Nickelwerke, Schwerte/Ruhr.

16) V. Scherer, Dissertation München 1966.

17) B.B. Cunningham, Nucleonics, Bd. 5, S. 62 (1949).

18) H. Haug, Dissertation München 1963.

19) H.W. Kirby und M.L. Salutsky, The Radiochemistry of Radium, Report NAS-NS-3057, S. 26-27 (Dez. 1964).

20) D. Strominger, I.M. Hollander und G.T. Seaborg, Revs. Modern Phys., 30, Nr. 2, Teil 2, (April 1958).

21) NBS-Circular, Nr. 583.

22) H.J. Born, Privatmitt. an A. Trinkl, März 1967.

23) M. Curie und A. Debierne, C.R. Acad.Sci. Paris 151, 523 (1910).

24) E. Ebler, Ber. 43, 2316 (1910).

25) H. Herchfinkel, Le Radium, 8, 299 (1911).

26) E. Tiede, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1742 (1916).

27) P. Remy-Genneté, Ann. Chemie (10) 19, 263 (1933).

28) National Research Council (U.S.), "International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology", McGraw-Hill, New York, 1928-1933.

29) A. Guntz und F. Benoit, Bull. Soc. Chim. (4) 35, 712 (1924).

30) W. Biltz, G. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. 114, 245 (1920).

31) S.P. Goozdow, Russ. P. 54 S. 16, (1939), C.A. 1941, 2801.

32) Lancashire Metal Subliming Corp. L.T.D., F.P. 865867 (1940/41), C. 1941, II 2493.

33) ASTM-Karteikarte Nr. 6-0235.

34) L. Kolowrat, Radium, 4, 319 (1907).

35) O. Hönigschmid, Ber. Wien. Akad. 120 II a, 1619, 1650 (1911).

36) O. Hönigschmid, Ber. Wien. Akad. 121 IIa, 1995 (1912).

37) O. Hönigschmid, Mh. für Chemie 33, 253 (1912).

38) R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay, Proc.Roy.Soc. A 86, 270 (1912).

39) R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay, Z.phys. Chem. 80, 263, 275 (1917).

40) R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay, Jb. Rad. 9, 496, 509 (1912).

41) F. Giesel, Physikal. Z. 3, 373-9 (1902).

42) C. Ulrich, Z. Angew. Chem. 36, (41-2).

43) M. Curie, Die Radioaktivität, übersetzt von B. Finkelstein, Bd. I, S. 169, 170, Leipzig (1912).

44) F. Rinné, Z. phys. Chem. 100, 412 (1922).

45) W. Chlopin, Trav. sur le Radium et les Minerais radioactifs, Leningrad (russ.). 1, 39 (1924).

46) O. Hönigschmid, Ber. Wien. Akad. 121, IIa, 1879, 1884, 1886 (1912).

47) F. Rinné, Jb. der Radioakt. und Elektronik 3, 230-239 (1906).

48) L. Joly, Natur 70, 31 (1904).

49) O. Hahn, DRP 472857, (1924).

50) W. Chlopin, Z. anorg. Chem. 143, 108 (1925).

51) Ch.L. Parson, R.B. Moore, S.C. Lund und O.C. Schaefer, Bl. Bur. Mines, Washington, Nr. 104, 80 (1915).

52) F. Giesel, Wiedemann's Ann. 69, S. 2 (1899).

53) F. Giesel, Chemical News, 86, 250 (1902).

54) G.v. Hevesy, Z. Elektrochem. 16, 673 (1910).

55) B.B. Boltwood, Amer. J. Sci. 22, 537 (1906).

56) E. Bretscher, G.B. Cook, G.R. Martin und D.H. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. A 196, 436 (1949).

57) ASTM-Karteikarte Nr. 4-0470; W. Döll, W.Klemm, Z. anorg. Chem. 241, 239-58 (1939).

58) B.K. Vajnstejn, Doklady Akad. Nauk SSSR, (russ.), (2) 60, 1169-71 (1948).

59) C. Lieber, Z.phys. Chem. B 42, 240-8 (1939).

60) A.G. Bergmann, G.A. Buchlova, Shurnal obshchei chim. (russ.), 19, 603-611 (1919).

61) B.K. Vajnstejn (l.c.), F.D. Rossini, D.D. Wagmann, W.H. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Arc.Bur. Stand, Nr. 500, 787, 1152 (1952).

62) ASTM-Karteikarte Nr. 2-0802.

63) ASTM-Karteikarte Nr. 1-1175.

64) ASTM-Karteikarten Nr. 11-137, Nr. 1-0806, Nr. 12-79.

65) ASTM-Karteikarte Nr. 1-0636.

66) D.M. Smith, W.M.D. Bryant und J. Mitchell jr., J.Am.Chem.Soc. 61, 2407 (1939);

W.M.D. Bryant, J. Mitchell jr., D.M. Smith und Ashby, J.Am.Chem.Soc. 63, 1924 (1941);

J. Mitchell jr. und D.M Smith, Aquametry Interscience Publ. Inc. New York 1948.

67) ASTM-Karteikarte Nr. 2-0502.

68) J.J. Berzelius, Lehrbuch d. Chem. Bd. II, S. 668, Dresden (1826);

69) D.F. Kirkina, A.V. Novoselova und P. Simanov, Z.Neorg.Khim. SSR, 1, 125-132 (1956).

70) K. Horowitz und F. Paneth. Z.phys.Chem. 89, 523 (1915).

71) E. Ebler und W. Bender, Z.anorg. Chem. 83, 149 (1913).

72) E. Ebler und W. Bender, Z.anorg.Chem. 88, 255 (1914).

73) Vakuumschmelze Hanau; Vereinigte Nickelwerke, Schwerte/Ruhr.

74) ASTM-Karteikarte Nr. 1-0733.

75) ASTM-Karteikarte Nr. 8-454.

76) L.K. Frevel, Ind.engg.Chem.anal. Edit, 14, 687 (1942).

77) M. Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, deutsch von W. Kaufmann, S. 37, Verlag Vieweg, Braunschweig (1903).

78) L. Kolowrat, Radium 7, 157 (1910).

79) O. Hönigschmid, Ber. Wien. Akad. 121, IIa, 1982 (1912).

80) E. Merck und W. Eichholz, DRP 256666 (1912).

81) O. Kausch, Edelerden und -erze 1, 67 (1919).

82) L.M. Henderson und F.C. Kracek, J.Am.Chem.Soc. 49, 738 (1927).

83) B.A. Nikitin, C.R. acad.Sci.URSS (2) 1, 19 (1934).

84) M.S. Merkulova, Trav. Inst. état radium USSR 3, 141 (1937).

85) O. Hahn, Privatmitt. an F. Weigel, Jan. 1967.

86) M.L. Salutsky, Report MLM-475, S. 43 (31. Juli 1950).

87) M.L. Salutsky, Report MLM-498, S. 35 (23. Okt. 1950).

88) M.L. Salutsky und I.G. Stites, Report MLM-557, S. 57, S. 18 (7. Mai 1951).

89) H.L. Rawlings, Report MLM-609, (8. Juli 1951).

90) R.W. Moshier, Report MLM-591 (2. Sept. 1952).

91) M.L. Salutsky, I.G. Stites und A.W. Martin, Analyt.Chem. 25, 1677 (1953).

92) M.L. Salutsky und J.G. Stites, Ind.Eng.Chem 47, 2162 (1955).

93) ASTM-Karteikarte Nr. 5-0448.

94) H.G. Grimm, C.Peters und H. Wolff, Z.anorg.Chem. 236, 57 (1938).

95) R.W. James und W.A. Word, Proc.Roy.Soc. (London) 109 A 598 (1925).
ASTM-Karteikarte Nr. 8-455

96) P.P. Ewald und C. Hermann, Strukturber. 1, 385, 347 (1913-1928).
ASTM-Karteikarte Nr. 8-457

97) B.A. Nikitin Trav.inst.état radium, USSR, 3, 228 (1937); C.R. 31, 4590 (1937).

98) M.L. Salutsky, et al, unveröffentliche Untersuchungm Mound Laboratory, Miamisburg, Ohio.

99) H.W. Kirby und M.L. Salutsky, Report NAS-NS 3057: The Radiochemistry of Radium, S. 17 (Dez. 1964).

100) O. Erbacher Ber. 63B, 141 (1930).

101) ASTM-Karteikarte Nr. 5-0378.

102) ASTM-Karteikarte Nr. 4-0773.

103) ASTM-Karteikarte Nr. 10-45.

104) ASTM-Karteikarte Nr. 1-0803.

105) W.H. Zachariasen: Kap. 18, S. 775-776 in G.T. Seaborg und J.J. Katz; The Actinide Elements, NNES-IV-14A; McGraw Hill, New York (1954).

106) W.H. Zachariasen in A. Coffinberry - Miner: The Metal Plutonium, Kap. 10, S. 99-107, University of Chicago Press (1961).

107) B.B. Cunningham und J.C. Wallmann, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 273 (1964).

108) F. Weigel, Habilitationsschrift, München (1965).

Lebenslauf

Am 21. Dezember 1940 wurde ich, Anton Trinkl, als Sohn des Reichsbahnbeamten Anton Trinkl und seiner Ehefrau Katharina, geb. Fuchsbichler, in Karpfhofen (bei Dachau) geboren. Im Januar 1945 fiel mein Vater im Kriege.

Nach fünfjähriger Grundausbildung an der Volksschule in Kloster Indersdorf (1946-1951) besuchte ich die Oberrealschule in Ingolstadt/Donau und legte dort 1960 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1960/61 immatrikulierte ich mich an der Universität München für das Fach Chemie. Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich im Sommersemester 1962, die Diplomchemiker-Hauptprüfung im Sommersemester 1964 ab. In meiner Diplomarbeit (November 1964 bis April 1965) beschäftigte ich mich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Graßmann am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung in München mit der Synthese von Eiweißstoffen mit "Kollagenstruktur".

Die Untersuchungen zur vorliegenden Dissertationsarbeit führte ich in der Zeit von Juni 1965 bis September 1967 unter Leitung von Prof. Dr. Drs. h.c. E. Wiberg in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München und am Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München in Garching (bei München) durch.

Seit August 1966 bin ich mit der Diplomchemikerin Gabriele Trinkl, geb. Haida, verheiratet und habe seit September 1967 eine Tochter, Sabine.